ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

43945

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

ELFTER BAND

MIT 112 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1893.

Inhalt des elften Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. Januar 1893.

Seite

W. Nernst, Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel . . . 1

M. Roloff, Studien über die Verwendbarkeit des Beckmannschen Siedeapparates. (Mit 1 Textfigur) 7

F. Freyer u. *V. Meyer*, Über die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische 28

J. P. Kuenen, Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl. (Mit 4 Textfiguren) . . . 38

A. J. Wakeman, Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel. (Mit 4 Textfiguren) 49

F. A. H. Schreinemakers, Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve. (Mit 19 Textfiguren) 75

H. C. Jones, Über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen. (Mit 1 Textfig.) 110

Referate: 1. A. Leduc: Über die Zusammensetzung des Wassers und Gay-Lussacs Volumgesetz. — 2. Derselbe: Anwendung der Dichtemessung auf die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs — 3. W. C. Röntgen: Verfahren zur Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen. — 4. P. Duhem: Über die Dissociation in Systemen, welche ein Gemenge vollkommener Gase enthalten. — 5. W. Spring u. M. Lucion: Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser. — 6. F. Hoppe-Seyler: Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase durch Kombination der Quecksilberpumpe mit der Entwicklung durch Auskochen. — 7. C. Duncan u. F. Hoppe-Seyler: Über die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser. — 8. E. Heilborn: Zum kritischen Koëffizienten. — 9. Th. Ewan u. W. R. Ormandy: Eine Methode zur Messung des Dampfdruckes von Lösungen. — 10. E. O. v. Lippmann: Die chemischen Kenntnisse des Plinius. — 11. Carey Lea: Über Silberhemisulfat. — 12. B. W. Snow: Über das ultrarote Emissionsspektrum der Alkalien. — 13. R. Lohnstein: Über den Durchgang schwacher Ströme durch Elektrolytzellen. — 14. F. Förster: Über das chemische Verhalten des Glases. — 15. A. Batelli: Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. II. A. — 16. A. Oberbeck: Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. — 17. F. Keller u. E. Schmidt: Das Atomgewicht des Palladiums. — 18. L. Schüz: Über die spezifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen. — 19. Th. Des Coudres: Elektromotorische Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Quecksilberelektroden in einer Quecksilbersalzlösung. — 20. W. H. Perkin: Die magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen Acetyl oder die Ketongruppe angenommen wird. — 21. H. J. H. Fenton: Über ein neues Verfahren zur Entdeckung von Bromiden; ein Fall sogenannter

Inhalt des elften Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. Januar 1893.

Seite

W. Nernst, Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel . . . 1

M. Roloff, Studien über die Verwendbarkeit des Beckmannschen Siedeapparates. (Mit 1 Textfigur) 7

F. Freyer u. *V. Meyer*, Über die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische 28

J. P. Kuenen, Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl. (Mit 4 Textfiguren) . . . 38

A. J. Wakeman, Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel. (Mit 4 Textfiguren) 49

F. A. H. Schreinemakers, Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve. (Mit 19 Textfiguren) 75

H. C. Jones, Über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen. (Mit 1 Textfig.) 110

Referate: 1. A. Leduc: Über die Zusammensetzung des Wassers und Gay-Lussacs Volumgesetz. — 2. Derselbe: Anwendung der Dichtemessung auf die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs — 3. W. C. Röntgen: Verfahren zur Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen. — 4. P. Duhem: Über die Dissociation in Systemen, welche ein Gemenge vollkommener Gase enthalten. — 5. W. Spring u. M. Lucion: Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser. — 6. F. Hoppe-Seyler: Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase durch Kombination der Quecksilberpumpe mit der Entwicklung durch Auskochen. — 7. C. Duncan u. F. Hoppe-Seyler: Über die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser. — 8. E. Heilborn: Zum kritischen Koëffizienten. — 9. Th. Ewan u. W. R. Ormandy: Eine Methode zur Messung des Dampfdruckes von Lösungen. — 10. E. O. v. Lippmann: Die chemischen Kenntnisse des Plinius. — 11. Carey Lea: Über Silberhemisulfat. — 12. B. W. Snow: Über das ultrarote Emissionsspektrum der Alkalien. — 13. R. Lohnstein: Über den Durchgang schwacher Ströme durch Elektrolytzellen. — 14. F. Förster: Über das chemische Verhalten des Glases. — 15. A. Batelli: Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. II. A. — 16. A. Oberbeck: Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. — 17. F. Keller u. E. Schmidt: Das Atomgewicht des Palladiums. — 18. L. Schüz: Über die spezifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen. — 19. Th. Des Condres: Elektromotorische Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Quecksilberelektroden in einer Quecksilbersalzlösung. — 20. W. H. Perkin: Die magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen Acetyl oder die Ketongruppe angenommen wird. — 21. H. J. H. Fenton: Über ein neues Verfahren zur Entdeckung von Bromiden; ein Fall sogenannter

Seite

katalytischer Wirkung. — 22. G. Mouret: Sadi Carnot und die Energetik. — 23. E. Hjelt: Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren. — 24. L. Houllevigue: Über die Existenz eines Maximums der Polarisation. — 25. J. G. Donnan: Ein Versuch einer einfachen theoretischen Erklärung des Gesetzes von Raoult über die Verminderung des Dampfdruckes. — 26. E. Petersen: Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes. — 27. H. C. Jones: Bestimmung des Atomgewichts von Kadmium. — 28. S. M. Besredko: Versuch einer Geschichte der Entwickelung der stereochemischen Vorstellungen, bevorwortet von N. Zelinsky. — 29. J. W. Brühl: Über das Trimethylen. — 30. G. Magnanini: Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässerig-alkoholischer Lösungen organischer Säuren. — 31. E. A. Schneider: Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — 32. Le Chatelier: Über die optische Messung hoher Temperaturen. — 33. L. M. J. Stoel: Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung der Flüssigkeiten zwischen dem Siedepunkte und dem kritischen Zustand. — 34. J. Walker: Die Dissociationskonstanten organischer Säuren. — 35. G. Kummer: Über Erschütterungsströme. — 36. O. Wallach: Studien in der Kampfer- und Fenchonreihe. — 37. W. Bein: Beiträge zur experimentellen Bestimmung von Überführungszahlen. — 38. G. Kümmell: Über die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Elektrolyten. — 39. W. Negbaur: Über die Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Elektrolyten. — 40. B. Walter: Genaue Werte der Brechungsexponenten des Wassers. — 41. Ph. Lenard: Über die Elektrizität der Wasserfälle. — 42. U. Saxén: Über die Reziprozität der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme. — 43. K. Scheel: Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. — 44. L. Holborn u. W. Wien: Über die Messung hoher Temperaturen. — 45. G. Melander: Über die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken. — 46. J. v. Zakrzevski: Über das spezifische Gewicht und die Schmelzwärme des Eises. — 47. W. Hallwachs: Über die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen. — 48. B. Galitzin: Eine Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und der Ausdehnung der Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen. — 49. Derselbe: Über strahlende Energie. — 50. K. R. Koch u. A. Wüllner: Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden. — 51. H. Januschke: Zur Übereinstimmung der physikalischen Arbeitsgesetze. — 52. Ch. Guillaume: Über die Anordnung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur. — 53. A. Oberbeck: Apparat zur Demonstration der Wheatstoneschen Brückenanordnung. — 54. C. T. Heycock u. F. H. Neville: Über die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Kadmium, Wismut und Blei durch Legierung mit anderen Metallen. — 55. A. Oberbeck: Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. II. — 56. V. Meyer u. F. Müller: Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe. — 57. W. Meyerhoffer: Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser. — 58. C. Raveau: Über die adiabatischen Linien eines Systems aus Flüssigkeit und Dampf. — 59. B. Galitzin: Bemerkung über die kritische Temperatur. — 60. J. F. Eykmann: Refraktometrisches. — 61. J. Dewar u. J. A. Fleming: Über den elektrischen Widerstand von reinen Metallen, Legierungen und Nichtmetallen beim Siedepunkt des Sauerstoffs. — 62. J. W. Brühl: Über Dipropargyl p und Benzol. — 63. G. Jaumann: Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage. — 64. G. Hüfner: Beitrag zur Lehre von der Atmung der Eier. — 65. H. v. Strombeck: Über die spezifische Wärme von Kochsalzlösungen verschiedenen spezifischen Gewichtes 117

Bücherschau: N. Menschutkin: Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium. Deutsch von O. Bach. 3. Aufl. — L. Dobbin and J. Walker: Chemical Theory for Beginners. — W. C. Wittwer: Grundzüge der Molekularphysik und der mathematischen Chemie. 2. Aufl. — Rud. Biedermann: Chemiker-Kalender für 1893. 14. Jahrgang. — K. Windisch: Die Bestimmung des Molekulargewichts in theoretischer und praktischer Beziehung. — M. Rosenfeld: Leitfaden für den ersten Unterricht in der anorganischen Chemie auf rein experimenteller Grundlage. — J. M. Eder: Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktions-Technik. 3. Aufl. — Ed. Seelig: Organische Reaktionen und Reagentien. — G. Krüss: Zeitschrift für anorganische Chemie. Erster Band. — Groth: Übersichtstabelle der 32 Abteilungen der Krystallformen mit Erläuterungen, Beispielen und graphischer Darstellung nach Gadolin zusammengestellt. Ein Blatt gr. 8° mit Umschlag. — J. M. Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. I. 2. Aufl. 140

Heft 2.

Ausgegeben am 24. Februar 1893.

Seite

Ad. Blümcke, Über die Isothermenflächen von Salzlösungen. (Mit 8 Textfig.) 145

J. L. C. Schroeder van der Kolk, Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid. (Mit 5 Textfiguren) 167

E. Petersen, Über die Dissociationswärme einiger Säuren 174

H. Sachse, Eine Deutung der Affinität. (Mit 7 Textfiguren) 185

W. C. Dampier Whetham, Ionen-Geschwindigkeiten. (Mit 2 Textfiguren) . 220

A. Weigle, Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen. (Mit 1 Textfigur) 227

R. Abegg, Untersuchungen über Diffusion in wässerigen Salzlösungen . . . 248

E. Nickel, Über graphochemisches Rechnen. IV. Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen bei der englischen Kupferarbeit. (Mit 1 Textfigur) . . . 265

Referate: 66. H. J. Hamburger: Über den Einfluss der Alkalien und der Säuren auf die Bestimmung des osmotischen Druckes mittelst roter Blutkörperchen. — 67. J. Mijers: Die Konstitution des Chlorkalks nach der Dissociation dieser Verbindung. — 68. C. Pulfrich: Über einige von Prof. Abbe konstruierte Messapparate für Physiker. — 69. Th. W. Engelmann: Das Prinzip der gemeinschaftlichen Strecke. — 70. Derselbe: Das rythmische Polyrheotom. — 71. J. Wislicenus: Über die Bromadditionsprodukte der Angelikasäure und Tiglinsäure. — 72. P. Duhem: Kommentar zu den Prinzipien der Thermodynamik. — 73. K. Ångström: Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase. — 74. A. Battelli: Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. — 75. A. G. Stoletow: Über den kritischen Zustand der Körper. — 76. E. Thiele: Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären. — 77. G. Krüss u. H. Morath: Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden. — 78. Berthelot u. Matignon: Verbrennungswärme verschiedener Chlorverbindungen. — 79. Dieselben: Über die Glyoxylsäure. — 80. L. Vignon: Thermochemische Untersuchung einiger organischer Verbindungen von gemischter Funktion. — 81. G. Lippmann: Farbige Spektralphotographien auf bichromathaltigen Albumin- und Gelatineschichten. — 82. P. Freundler: Über die Ester der Weinsäure. — 83. L. de Coppet: Über die Temperatur des Dichtemaximums wässeriger Lösungen. — 84. H. Le Chatelier: Über die Dissociation des Baryumdioxyds. — 85. A. Colson: Über eine begrenzte Reaktion. — 86. Gouy: Einfluss der Schwere auf die Flüssigkeiten beim kritischen Punkt. — 87. A. Colson: Über das Drehvermögen der Salze der Diamine. — 88. E. H. Amagat: Über die Gesetze der Ausdehnung der Gase bei konstantem Druck. — 89. H. Le Chatelier: Über die Schmelzung des Calciumkarbonats. — 90. R. Pictet: Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese. — 91. A. Joannis: Über die Molekulargewichte von Natrammonium und Kalammonium. — 92. Gaetano Magnanini: Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen organischer Säuren. — 93. G. Guglielmo: Beschreibung eines neuen Apparates zur Messung der isentropischen und isothermischen Kompressibilität von Flüssigkeiten und festen Körpern. — 94. Riccardo Malagoli: Ein Beitrag zur Theorie der Elektrolyse mit Wechselströmen. — 95. G. Guglielmo: Über Partialdrucke und osmotische Drucke von Mischungen zweier flüchtiger Flüssigkeiten. — 96. Th. W. Engelmann: Über den Ursprung der Muskelkraft. — 97. G. Krüss: Elektrolyse von Lösungen seltener Erden. — 98. J. Hausser u. P. Th. Müller: Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen. — 99. S. Young: Über die Bestimmung des kritischen Volums. — 100. S. Young u. G. L. Thomas: Über die Bestimmung der kritischen Dichte. — 101. S. Young: Über den Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten unter gleichem Druck. — 102. A. Bartoli: Über die spezifische Wärme der Lava bis zu hohen Temperaturen. — 103. Derselbe: Der Grenzwert der spezifischen Wärme bei hoher Temperatur für einige sicilische Gesteine. — 104. J. Walker: Die Methylester der Kampfersäure. — 105. A. P. Chattock: Eine elektrolytische Theorie der Dielektrica. — 106. K. Hofmann

Seite

u. G. Krüss: Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden. — G. Krüss u. A. Loose: Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat. — G. Krüss: Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und salzsaures Anilin 275

Bücherschau: Loth. Meyer: Grundzüge der theoretischen Chemie. 2. Aufl. — Carl Wilhelm Scheele: Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, herausgegeben von A. Nordensjöld. — G. Pizzighelli: Handbuch der Photographie. 2. Aufl. III. Bd . . . 286

Heft 3.

Ausgegeben am 28. März 1893.

A. C. van Rijn van Alkemade, Graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen. (Mit 25 Textfiguren) 289

J. W. Retgers, Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. III. Die Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten . 328

W. Nernst, Über die Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen 345

W. Nernst u. *C. Hohmann*, Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen 352

Sv. Arrhenius, Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 391

H. Cornelius, Notiz über das Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase 403

M. Wildermann, Über cyklische Gleichgewichte. (Mit 1 Textfigur) . . . 407

L. Meyer, Nachtrag zu der Abhandlung von A. Weigle: Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen 426

Referate: 107. A. Bartoli u. E. Stracciati: Die spezifische Wärme des Wassers. — 108. E. Mathias: Über die kritische Dichte und das Theorem der korrespondierenden Zustände. — 109. R. Threlfall: Die elektrischen Eigenschaften reiner Stoffe. I. Darstellung von reinem Stickstoff und Versuche, ihn zu kondensieren. — 110. F. Sanford: Eine notwendige Abänderung des Ohmschen Gesetzes. — 111. J. H. Kastle: Die Zersetzung von Silber-Chloracetat im Lichte von Ostwalds Theorie der Affinität. — 112. F. Heerwagen: Über eine Nullmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. — 113. H. Kayser u. C. Runge: Über die ultraroten Spektren der Alkalien. — 114. W. Jager: Notiz über die Reinigung des Quecksilbers. — 115. H. Lescoeur: Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Verbindungen. — 116. H. Kayser u. C. Runge: Über die Spektren von Aluminium, Indium und Thallium. — 117. G. de Metz: Über die absolute Kompressibilität des Quecksilbers 429

Heft 4.

Ausgegeben am 28. April 1893.

J. J. van Laar, Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe 433

— Neu-Berechnung einiger vielfach gebrauchten Konstanten 439

J. H. Meerburg, Zur Abhandlung G. Tammanns: Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen 446

Iw. Schröder, Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur. (Mit 3 Textfiguren) 449

R. Behrend, Elektrometrische Analyse. (Mit 2 Textfiguren) 466

J. J. A. Wijs, Die Dissociation des Wassers 492

Seite

A. A. Noyes, Über die Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen . . 495
W. Ostwald, Die Thermochemie der Ionen 501
— Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle 515
— Die Dissociation des Wassers 521
H. C. Jones, Über die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen. (Mit 5 Textfiguren) 529
H. Brandenburg, Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers. (Mit 5 Textfiguren) 552

Heft 5.

Ausgegeben am 30. Mai 1893.

M. Altschul, Über die kritischen Grössen einiger organischen Verbindungen. (Mit 5 Textfiguren) 577
E. Nickel, Über graphochemisches Rechnen. Teil V: Zur Graphochemie der Röstreaktionsarbeit bei der Bleigewinnung. (Mit 2 Textfiguren) . . . 598
F. P. Ebersbach, Über die Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren 608
H. Landolt, Über die Dampftensionen der Fettsäuren 633
Ad. Blümcke, Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen. (Mit 3 Textfiguren) 645
M. Rogow, Über Volumänderungen in wässerigen Lösungen 657
J. J. van Laar, Die Bestimmung des kritischen Volums 661
—, Bemerkung über eine Notiz von Hans Cornelius. (Mit 1 Textfigur) . . 665
S. Bugarszky, Studien über chemische Gleichgewichtszustände. Erste Mitteilung 668
G. Tammann, Über die Binnendrucke in Lösungen. (Mit 1 Textfigur) . . . 676

Referate: 118. F. Niemöller: Über die Messung der Diffusionskoëffizienten von Flüssigkeiten. — 119. D. Kreichgauer u. W. Jäger: Über den Temperaturkoëffizienten des elektrischen Widerstandes von Quecksilber. — 120. K. Wesendonk: Über Elektrizitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen. — 121. F. Richarz: Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden. — 122. C. Liebermann: Über das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids. — 123. Die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in den Jahren 1891 und 1892. — 124. A. Mahlke: Über ein Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Faden beim Thermometer. — 125. K. Alt u. K. E. F. Schmidt: Untersuchungen über den elektrischen Leitungswiderstand der tierischen Gewebe. — 126. A. Mitscherlich: Über den Verbrennungspunkt. — 127. P. Walden: Über die vermeinte optische Aktivität der Chlorfumarsäure und über optisch aktive Halogenbernsteinsäuren. — 128. E. Rimbach: Zum Atomgewicht des Bors. — 129. Derselbe: Borax als Grundlage der Alkalimetrie. — 130. B. Galytzin: Untersuchungen aus der mathematischen Physik. 1. Teil: Allgemeine Eigenschaften der Dielektrika vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie. 2. Teil: Über die strahlende Energie. — 131. D. Phookan: Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären. — 132. G. Krüss u. F. W. Schmidt: Atomgewichtsbestimmungen von Nickel. — 133. C. Friedheim: Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. V. — 134. F. Freyer u. V. Meyer: Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen. — 135. W. Ramsay u. Emil Aston: Das Atomgewicht des Bors. — 136. Jogi Sakurai: Abänderung der Beckmannschen Siedemethode zur Bestimmung von Molekulargewichten von gelösten Stoffen. — 137. G. Krüss: Über die Erbinerde. — 138. K. Ångström: Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. — 139. F. Richarz: Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase. — 140. H. Kuoss: Bestimmung des Brechungsexponenten für Flüssigkeiten durch Spiegelablesung mit Fernrohr und Skala. — 141. W. H. Perkin: Magnetische Drehung der Schwefelsäure und Salpetersäure, ihrer wässerigen Lösungen und der Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat. — 142. C. Matignon: Mehrbasische Ureide und Harnsäure. — 143. C. Lüdecking u. J.

Seite

E. Stahr: Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks. — 144. J. M. Eder: Beiträge zur Spektralanalyse. I. Das Emissionsspektrum der Ammoniak-Oxygenflamme. II. Die Verwendbarkeit der Funkenspektren zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten. — 145. E. Hjelt: Französische Chemiker vor sechzig Jahren, gezeichnet von F. Wöhler in Briefen an Berzelius. — 146. Th. W. Richards: Eine Revision des Atomgewichtes des Baryums. I. Analyse des Baryumbromids. — 147. St. J. Thugutt: Über die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen. — 148. W. Lapraik: Über die Absorptionsspektra einiger Chlorverbindungen. — 149. M. Brillouin: Über das Gesetz der isothermen Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten und Gase. Die Definition der korrespondierenden Zustände. — 150. E. Matthias: Über die kritische Dichte und den Satz von den korrespondierenden Zuständen. — 151. W. J. Sollas: Über das Gesetz von Gladstone und Dale als optische Sonde. — 152. H. Januschke: Der Ätherdruck als einheitliche Naturkraft. — 153. Vorschläge zu gesetzlichen Bestimmungen über elektrische Masseinheiten, entworfen durch das Kuratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt 693

Bücherschau: J. J. van Laar: Die Thermodynamik in der Chemie. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. J. H. van't Hoff. — Carl Barus: Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. — A. Heydweiller: Hilfsbuch für die Ausführung elektrischer Messungen. — K. Heumann: Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. — Silas W. Holman: Discussion of the Precision of Measurements. — W. Preyer: Das genetische System der chemischen Elemente. — G. S. Ohm: Gesammelte Abhandlungen. Herausgegeben und eingeleitet von E. Lommel. — W. Hampe: Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 3. Aufl. — E. v. Lommel: Lehrbuch der Experimentalphysik 717

Heft 6.

Ausgegeben am 23. Juni 1893.

J. J. van Laar, Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur. (Mit 1 Textfigur) 721

A. Hantzsch u. *A. Miolati*, Über den Einfluss der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosäuren 737

L. Boltzmann, Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle 751

O. Schönrock, Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen 753

H. Jahn, Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen. (Mit 1 Textfigur) 787

G. Hüfner, Über die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung. (Mit 1 Textfigur) 794

Sv. Arrhenius, Die Elektrolyse von Alkalisalzen 805

G. Bredig, Die Dissociation des Wassers 829

A. Scott, Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach. (Mit 1 Textfigur) 832

Referate: 154. Berthelot: Über die Verbrennung des Kampfers und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei kalorimetrischen Messungen. — 155. C. Matignon: Untersuchungen über die Ureïde der Säuren mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff. — 156. P. de Heen: Über einen Zustand der Materie, welcher durch die Unabhängigkeit vom Druck und vom spezifischen Volum charakterisiert ist. — 157. K. Olczewski u. A. Witkowski: Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs. — 158. E. H. Amagat: Über das Gesetz der Ausdehnung der Flüssigkeiten, deren Vergleich mit den auf Gase bezüglichen Gesetzen und die Gestalt der Isothermen bei Flüssigkeiten und Gasen. — 159. P. de Heen: Die Wärmeausdehnung an der Trennungsfläche zweier fester Körper. — 160. Carey Lea: Bemerkungen über Silber. — 161. W. Sutherland: Das Gesetz der Molekularkraft. —

Seite

162. F. Stohmann u. H. Langbein: Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abh. Isomere Allyl- und Propenylverbindungen. — 163. E. C. C. Baly: Trennung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. — 164. J. H. Gladstone: Bemerkungen über einige neuere Bestimmungen von molekularer Refraktion und Dispersion. — 165. T. E. Thorpe: Die Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. — 166. T. E. Thorpe u. L. M. Jones: Die Wärmeausdehnung und die spezifischen Volume einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge. — 167. A. E. Tutton: Zusammenhang zwischen den Winkelgrössen isomorpher Krystalle und dem Atomgewicht der enthaltenen Metalle. Eine Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe der Doppelsulfate $R^2M(SO^4)^2.CH^2O$. — 168. P. Frankland u. J. R. Applegard: Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; Einfluss des Metalls auf die spezifische Drehung aktiver Säuren. — 169. F. L. Perot: Neue Untersuchungen über die Brechung und Zerstreuung des Lichtes in einer isomorphen Reihe von zweiaxigen Krystallen. — 170. R. Pictet: Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese. — 171. A. Fick: Einige Bemerkungen über Engelmanns Abhandlung über den Ursprung der Muskelkraft. — 172. A. Joannis: Über die Schmelzung des Calciumkarbonats. — 173. A. Etard: Über die Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten. (Mit 2 Textfig.) — 174. H. Le Chatelier: Über die Schmelzung des Calciumkarbonats. — 175. P. Joubin: Über die Beziehung zwischen der Lichtgeschwindigkeit und der Grösse der Molekeln in brechenden Mitteln. — 176. E. H. Amagat: Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Der Druckkoëffizient. — 177. A. Leduc: Über die Dichte des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffes. — 178. G. Hinrichs: Kritische Reduktion der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat. — 179. E. H. Amagat: Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Die Druckkoëffizienten. — 180. J. Violle: Über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens. — 181. M. Prud'homme: Beziehungen zwischen den Bildungswärmen und den Reaktionstemperaturen. — 182. H. Bagard: Über die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten. — 183. E. H. Amagat: Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit des Wassers. — 184. Ch. Ed. Guillaume: Über die Änderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur. — 185. G. Meslin: Über die Gleichung von van der Waals und den Beweis des Satzes von den übereinstimmenden Zuständen. — 186. A. Joly u. E. Leidié: Über das Atomgewicht des Palladiums. — 187. A. Ditte: Zersetzung der alkalischen Aluminate bei Gegenwart von Thonerde. — 188. M. Vizes: Elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits. — 189. A. Colson: Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten. — 190. A. Leduc: Über die Dichte des Stickoxyds. — 191. Derselbe: Neues System der Atomgewichte, teilweise auf die unmittelbare Bestimmung der Molekulargewichte gegründet. — 192. L. Marchis: Über die Mischungen von Äther und Wasser. — 193. H. Le Chatelier: Über die Bildungswärme des Arragonits. — 194. G. Hinrichs: Über die Bestimmungen des Atomgewichts des Bleis von Stas. — 195. Ch. Lepierre: Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichtes. — 196. W. Wien: Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. — 197. C. Matignon: Einige allgemeine Ergebnisse aus der Untersuchung der Ureïde. — 198. Berthelot u. Matignon: Verbrennungswärme chlorhaltiger Verbindungen. — 199. P. Duhem: Über die Verschiebung des Gleichgewichts. — 200. W. Ackroyd: Über die Entstehung der Farben 836

Bücherschau: W. Nernst: Theoretische Chemie. — Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft II: Dr. E. Přziwoznik: Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen. Heft III: Dr. Al. Bauer: Die Adelsdokumente österreichischer Alchemisten und die Abbildungen einiger Medaillen alchemistischen Ursprungs. — C. V. Boys: Seifenblasen. Vorlesungen über Kapillarität. Autorisierte deutsche Übersetzung von G. Meyer. — K. Elbs: Die Akkumulatoren. — Jos. Black: Experiments upon Magnesia alba, Quick-Lime and other Alcaline Substances. — J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. — Gustav Wiedemann: Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. — Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire publ. sous la dir. de M. Léauté. Ch. Ed. Guillaume: Unités et Etalons. P. Minel: Indroduction à l'Electricité Industrielle. — W. Ramsay: Kurzes Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von G. C. Schmidt. — E. Wiedemann u. H. Ebert: Physikalisches Praktikum. 2. Aufl. 851

Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel.

Von

W. Nernst.

Wenn ein beliebiger Stoff in einer chemisch einheitlichen Flüssigkeit gelöst ist, so definiert man bekanntlich den osmotischen Druck des gelösten Stoffes als den Druck, der auf eine halbdurchlässige Wand ausgeübt wird, die Lösung und reines Lösungsmittel scheidet.

Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einer einheitlichen Flüssigkeit, sondern in einem Gemenge zweier Lösungsmittel, so liegt es nahe, in entsprechender Weise den osmotischen Druck als den auf eine Wand ausgeübten zu definieren, welche den beiden Lösungsmitteln freien Durchgang gestattet, nicht aber dem gelösten Stoffe; wir legen dieser Wand also die Eigenschaft bei, dass man mit ihrer Hilfe und bei Anwendung genügenden Druckes das Gemisch der beiden Lösungsmittel rein, d. h. befreit von der gelösten Substanz, und zwar in solchem Mengenverhältnis abfiltrieren kann, wie es in der der Lösung vorhanden ist. Haben wir also z. B. Chlorkalium in einem Gemische gelöst, welches aus 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Essigsäure besteht, so besagt obige Definition, dass beim Niederdrücken eines osmotischen Stempels ein Gemisch herausgepresst wird, das äquimolekulare Mengen Wasser und Essigsäure, aber kein Chlorkalium enthält, und der Druck, der gerade erforderlich ist, um die Filtration durch die Wand zu erzeugen, ist nach Definition der osmotische Druck des Chlorkaliums im Gemische.

Die obigen Definitionen sind frei von jeglicher Hypothese; die Frage, „was den Druck ausübt", mag auch hier ausser Diskussion bleiben, weil ihr eine klare physikalische Bedeutung vor der Hand fehlt. Wenn wir in obigem Beispiel vom osmotischen Druck des Chlorkaliums sprechen, so ist das Sache der Terminologie; wir drücken damit aus, dass eben gerade das Chlorkalium den osmotischen Stempel nicht zu passieren vermag.

Eine Frage rein experimenteller Natur ist es, ob man die gewünschte halbdurchlässige Wand im gegebenen Falle zu realisieren vermag. Bei Anwendung eines chemisch einheitlichen Lösungsmittels wird dies in den meisten Fällen möglich sein; die auswählende Löslichkeit wird, wie ich gezeigt habe[1]), häufig eine Lösung des Problems gestatten. Ähnlich liegt die Sache wahrscheinlich in dem uns hier interessierenden Falle; wenn ich jedoch auf diese Frage hier nicht näher eingehe, so mag dies im Hinblick darauf erlaubt sein, dass der mittelst jener Wände definierte osmotische Druck sich indirekt sicher bestimmen lässt und nach den bisherigen Erfahrungen einfachen Gesetzen unterworfen ist.

Zur indirekten Bestimmung jenes Druckes, den wir mit π bezeichnen wollen, führt folgende Überlegung, Mittelst der osmotischen Vorrichtung entfernen wir aus der Lösung, deren Menge wir so gross voraussetzen, dass ihre Konzentration durch den Prozess sich nicht merklich ändert, diejenige Quantität des Lösungsmittelgemisches, welche auf eine g-Molekel gelöster Substanz kommt; wenn v das Volumen dieser Quantität bedeutet, so ist die geleistete Arbeit πv. Der Vorgang ist reversibel und isotherm; erzielen wir den gleichen Effekt (Abscheidung der obigen Quantität des Lösungsmittelgemisches) auf einem zweiten, ebenfalls reversibeln und isothermen Wege, so ist die geleistete Arbeit die gleiche; können wir sie messen, so haben wir πv, somit auch π selber.

Von den mannigfachen Wegen, die zum Resultate führen, wählen wir den allgemein anwendbaren, nämlich Entfernung des Lösungsmittelgemisches durch Verdampfung. Es seien in der bezeichneten Quantität des Lösungsmittelgemisches (deren Volumen also v ist) n_1 Moleküle der einen, n_2 Moleküle der zweiten Komponente; beträgt der Dampfdruck der ersten Komponente über dem reinen Lösungsmittelgemisch p_1, über der Lösung p_1', so ist zum Transporte von n_1 Molekülen der ersten Komponente aus der Lösung zum reinen Lösungsmittelgemische die Arbeit

$$n_1 \, R \, T \ln \frac{p_1}{p_1'},$$

erforderlich; für den Transport der n_2 Moleküle der zweiten Komponente finden wir analog

$$n_2 \, R \, T \ln \frac{p_2}{p_2'};$$

in diesen Ausdrücken bedeutet R bekanntlich die Gaskonstante und T die (während der Destillation konstant erhaltene) absolute Temperatur.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 37. 1890.

Somit wird

$$\pi v = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p_2'}. \qquad \text{(I)}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist an keine andere Bedingung geknüpft als an die Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes; die einzige Vernachlässigung, die bei ihrer Herleitung gemacht wird, betrifft die Kontraktion oder Dilatation, die man beim Vermischen von reinem Lösungsmittelgemisch und Lösung beobachtet, deren Einfluss aber selbst bei hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes verschwindend ist. Setzt man $n_2 = 0$, so reduziert sie sich auf die van't Hoffsche Relation zwischen osmotischem Druck und Dampfspannungserniedrigung.

Würde der osmotische Druck π denselben einfachen Gesetzen gehorchen wie der van't Hoffsche, so müsste

$$\pi v = RT$$

sein, oder es würde

$$1 = n_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2}{p_2'} \qquad \text{(II)}$$

sein. Für die Richtigkeit dieser Gleichung sprechen in der That in bemerkenswerter Weise einige Beobachtungen, die auf meine Veranlassung von Herrn stud. Roloff[1]) über die Änderung des Siedepunktes angestellt sind, die Flüssigkeitsgemische durch Zusatz einer dritten, nicht flüchtigen Substanz erleiden.

Zur Prüfung der Formel (II) bedarf es also der Messung der Spannung und der Zusammensetzung des Dampfes, und zwar muss die Messung sowohl am reinen Flüssigkeitsgemisch wie auch an der Lösung bei gleicher Temperatur angestellt werden. Anstatt der Dampfspannung wird es sich auch hier empfehlen, den Siedepunkt zu bestimmen, weil mittelst des Beckmannschen Apparats die Änderung, welche ein Lösungsmittelgemisch durch fremden Zusatz erfährt, nicht minder genau bestimmt werden kann, wie es bei Anwendung eines chemisch einheitlichen Lösungsmittels möglich ist.

Die Theorie des Siedeapparats ergiebt sich für diesen Fall aus Formel (II). Der Gesamtdruck des Dampfes ist beim Siedepunkt gleich dem der Atmosphäre B; das reine Lösungsmittelgemisch möge bei T sieden und nach Zusatz von m g der fremden Substanz auf 100 g des Gemisches möge sein Siedepunkt auf $T + t$ steigen; es sei die Zusammensetzung des Dampfes bei T r_1 Moleküle der einen Komponente + r_2 Moleküle der zweiten Komponente, nach Zusatz der fremden Substanz

[1]) Vergl. nachstehende Abhandl. Kap. 3.

bei $T + t$ r_1' Moleküle der einen $+ r_2'$ Moleküle der zweiten Komponente. Dann wird

$$p_1' = \frac{r_1'}{r_1' + r_2} B; \qquad p_2' = \frac{r_2'}{r_1' + r_2} B.$$

Die Partialdrucke p_1 und p_2 des Dampfes des reinen Lösungsmittelgemisches betragen bei T

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} B \quad \text{und} \quad \frac{r_2}{r_1 + r_2} B$$

und es handelt sich darum, diese Worte auf $T + t$ zu reduzieren, weil in Formel (I) und (II) p_1, p_1', p_2, p_2' sich auf gleiche Temperatur beziehen müssen.

Dies ermöglicht sich mit Hilfe der bekannten Formel von Clausius

$$\varrho = T \frac{dp}{dT} (v - v'),$$

worin ϱ die bei der Verdampfung verbrauchte Wärme und v und v' die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Hat man es mit reinen Flüssigkeiten zu thun, so ist ϱ einfach die Verdampfungswärme; in unserem Falle ist ϱ die Verdampfungswärme + Mischungswärme. Haben wir etwa ein Gemisch von 1 Molekül Wasser + 1 Molekül Essigsäure vor uns und beziehen wir p_1 auf Wasser und p_2 auf Essigsäure, so ist

$$r_1 + L_1 = T \frac{dp_1}{dT} (v_1 - v_1')$$

wenn r_1 die Verdampfungswärme des Wassers und L_1 diejenige Wärmemenge bedeutet, die entwickelt wird, wenn man 1 g Wasser in einer grossen Menge des Wasser-Essigsäure-Gemisches auflöst. Entsprechend ist für die Essigsäure

$$r_2 + L_2 = T \frac{dp_2}{dT} (v_2 - v_2').$$

Nun ist zunächst v_1' so klein gegen v_1 und v_2' so klein gegen v_2, dass sie unbedenklich vernachlässigt werden können. Ferner lehrt die Erfahrung, dass bei der Mehrzahl von Flüssigkeiten die Mischungswärme klein gegen die Verdampfungswärme ist, wie z. B. bei Gemischen von Wasser und Essigsäure, Benzol und Chloroform u. dgl.

Führen wir ausserdem die Gasgleichung ein

$$pv = RT,$$

so wird unter den angegebenen Vernachlässigungen

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{r_1 p_1}{R T^2} \quad \text{und} \quad \frac{dp_2}{dT} = \frac{r_2 p_2}{R T^2}.$$

Für den Dampfdruck P der Kompenenten in reinem Zustande gilt

$$\frac{dP_1}{dT} = \frac{r_1 P_1}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{dP_2}{dT} = \frac{r_2 P_2}{RT^2}.$$

Da also

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dP_1}{P_1} \quad \text{und} \quad \frac{dp_2}{p_2} = \frac{dP_2}{P_2}$$

ist, so reduziert man die für T gefundenen Werte von p_1 und p_2 auf die zu $T + t$ gehörigen, indem man die der gleichen Temperatursteigerung von T auf $T + t$ entsprechenden Erhöhungen der Dampfdrucke der reinen Lösungsmittel mit den für T gültigen Werten von $\frac{p_1}{P_1}$ bezieh. $\frac{p_2}{P_2}$ multipliziert und hinzuaddiert.

Die Formeln vereinfachen sich, wenn man mit sehr kleinen Siedepunktsänderungen operiert. Dann wird bei $T+t$

$$p_1 = \frac{r_1}{r_1 + r_2} B + t \frac{dp_1}{dT} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} B + \frac{M_1 r_1 p_1 t}{RT^2},$$

worin M_1 das Molekulargewicht vom Lösungsmittel 1. und $M_1 r_1$ somit die molekulare Verdampfungswärme bezeichnet, oder, da p_1 und $B \frac{r_1}{r_1 + r_2}$ nur wenig verschieden sind,

$$p_1 = B \frac{r_1}{r_1 + r_2} \left(1 + \frac{M_1 r_1 t}{RT^2}\right)$$

und analog

$$p_2 = B \frac{r_2}{r_1 + r_2} \left(1 + \frac{M_2 r_2 t}{RT^2}\right).$$

In (I) eingeführt, wird

$$1 = n_1 \ln \frac{\frac{r_1}{r_1 + r_2}\left(1 + \frac{M_1 r_1 t}{RT^2}\right)}{\frac{r_1'}{r_1' + r_2'}} + n_2 \ln \frac{\frac{r_2}{r_1 + r_2}\left(1 + \frac{M_2 r_2 t}{RT^2}\right)}{\frac{r_2'}{r_1' + r_2'}}.$$

Nun sind

$$E_1 = \frac{RT^2}{100\, r_1} \quad \text{und} \quad E_2 = \frac{RT^2}{100\, r_2}$$

die „molekularen Siedepunktserhöhungen“[1]) der beiden Lösungsmittel, d. h. Grössen, die angeben, welche Siedepunktsänderung man beobachten würde, wenn man bei der Temperatur T 1 Molekül eines beliebigen nichtflüchtigen Stoffes in 100 g des Lösungsmittels auflöste. Machen wir ferner die Annahme, dass

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 437. 1890.

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{r_1'}{r_1' + r_2'}$$

ist, ein Satz, welcher nichts anderes besagt, als dass die im Gemische gelöste Substanz die Dampfspannungen der beiden Komponenten relativ gleich stark erniedrigt; der gelöste Stoff „verteilt" sich gewissermassen zwischen beiden Lösungsmitteln.

Unter diesen Umständen wird

$$1 = n_1 \ln\left(1 + \frac{M_1 t}{100 E_1}\right) + n_2 \ln\left(1 + \frac{M_2 t}{100 E_2}\right)$$

oder, da $\frac{M_1 t}{100 E}$ bezieh. $\frac{M_2 t}{100 E_2}$ klein gegen 1,

$$1 = \frac{t}{100}\left(\frac{M_1 n_1}{E_1} + \frac{M_2 n_2}{E_2}\right). \qquad \text{(III)}$$

Nun bedeuten aber n_1 und n_2 die Anzahl der Moleküle der beiden Komponenten, die auf 1 Molekül der gelösten Substanz kamen. Wenn wir in 100 g des Gemisches m g einer Substanz vom Molekulargewicht M auflösen, so wird

$$n_1 = q\,\frac{M}{m M_1} \text{ und } n_2 = (100 - q)\,\frac{M}{m . M_2}$$

wenn M_1 und M_2 die Molekulargewichte der beiden Lösungsmittel bezeichnen und auf q g des einen $100 - q$ g des andern kommen.

Somit wird

$$1 = \frac{Mt}{m}\left(\frac{1}{E_1}\,\frac{q}{100} + \frac{1}{E_2}\,\frac{100 - q}{100}\right) \qquad \text{(IV)}$$

Vergleichen wir diese Formel mit derjenigen, die für die Siedepunktserhöhung bei Anwendung eines reinen Lösungsmittels gültig ist:

$$1 = \frac{Mt}{m}\,\frac{1}{E'},$$

so sehen wir, dass der reziproke Wert der molekularen Siedepunktserhöhung eines Gemisches sich (unter den gemachten Voraussetzungen) einfach additiv aus dem Prozentgehalt und den molekularen Siedepunktserhöhungen der beiden Lösungsmittel berechnet; denn anstatt von $\frac{1}{E}$ erscheint in der Formel (IV)

$$\frac{1}{E_1}\,\frac{q}{100} + \frac{1}{E_2}\,\frac{100 - q}{100}.$$

E_1 und E_2 beziehen sich natürlich auf die gleiche Temperatur T.

Studien über die Verwendbarkeit des Beckmannschen Siedeapparates.

Von

Max Roloff.

(Mit 1 Textfigur.)

Der Beckmannsche Siedeapparat ist ursprünglich konstruiert, um eine bequeme Verwendung des Raoultschen Satzes zur Bestimmung von Molekulargewichten zu ermöglichen. Wenngleich in der Praxis des chemischen Laboratoriums diese Anwendung des Apparates zunächst wohl die einzige bleiben wird, so verspricht er andererseits der physikalischen Chemie ein wertvolles Werkzeug zur Lösung der verschiedenartigsten Fragen zu werden.

Auf gütige Anregung des Herrn Prof. Dr. Nernst unternahm ich einige diesbezügliche Versuche, deren Resultate im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Inhalt:
1. Dampftensionen der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe.
2. Dampftensionen der Lösungen flüchtiger Stoffe.
3. Osmotischer Druck in Lösungsmittelgemischen.
4. Änderung des Siedepunktes einer Flüssigkeit mit dem äusseren Druck.

1. Dampftensionen der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe.

Über die Änderungen, welche die Dampftension eines Lösungsmittels durch den Zusatz nichtflüchtiger gelöster Substanzen erfährt, hat in neuerer Zeit G. Tammann[1]) reichhaltiges Material gesammelt. Seine Methode gründet sich auf die direkte Messung der Druckänderungen an einem Quecksilbermanometer. Zahlreiche notwendige Vorsichtsmassregeln machen indessen das Verfahren ziemlich kompliziert, und die Unsicherheit der Manometereinstellung, sowie die verhältnismässig grossen Ablesefehler bewirken, dass die Methode — namentlich bei kleinen

[1]) Mémoires de l'Académie Imp. de St. Pétersbourg. Tome XXXV, 9. 1887.

Druckänderungen — oft gänzlich versagt oder doch fehlerhafte Resultate giebt.

Weit bequemer und sicherer gelangt man zum Ziel, wenn man die Dampfdruckerniedrigungen in der Lösung aus den Siedepunktsänderungen ableitet, welche letzteren der Beckmannsche Apparat mit grosser Schärfe zu messen gestattet. Im Nachstehenden soll diese Methode für ein Beispiel (wässrige KCl-Lösung) besprochen werden.

Der Apparat wurde in der Form verwendet, wie ihn Beckmann in dieser Zeitschr. **4**, 32 beschrieben hat. Die später ebd. **8**, 223 angegebene Form erwies sich hier als weniger zweckmässig, weil sie nur geringe Quantitäten des Lösungsmittels anzuwenden gestattet, und so durch das Hinaufdestillieren des Wassers in den Kühler ein verhältnismässig grosser Teil des Lösungsmittels dem Versuche und der Berechnung entzogen wird.

Zur Technik der Versuche will ich noch hinzufügen, dass behufs Erhaltung einer möglichst konstanten Temperatur der Siedeapparat mit gutem Erfolge dicht in Watte eingepackt wurde. Um Überhitzungen zu vermeiden, wurde eine nur eben ausreichende Flamme eines Bunsenbrenners verwendet. Es sei schliesslich noch bemerkt, dass die am Beckmannschen Thermometer abgelesenen Beobachtungen nach Vergleich desselben mit einem Normalthermometer korrigiert sind.

In den nachstehenden Tabellen giebt nun:

m die Anzahl g KCl, welche bei den einzelnen Beobachtungen in 100 g Wasser gelöst waren;

dT die Änderungen, welche die Siedetemperatur des reinen Wassers durch Auflösen der betreffenden Salzmenge erfuhr;

T die mit Hilfe von dT berechnete Siedetemperatur der Lösung, wenn als Siedetemperatur des reinen Wassers diejenige zu Grunde gelegt wurde, die sich aus den Regnaultschen Tabellen für den Barometerstand p ergiebt;

p_1 ist der Dampfdruck, welchen reines Wasser bei der Temperatur T haben würde,

$p_1 - p$ also die Erniedrigung, welche der Dampfdruck des Wassers durch Auflösen der betreffenden Menge KCl erlitten hat;

E ist die auf 760 Millimeter reduzierte Dampfdruckerniedrigung:

$$\frac{p_1 - p}{p_1} \cdot 760.$$

Versuchsreihe I.

Barometerstand: 753·4 mm. Siedetemperatur des Wassers: 99·757°.

m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	E	$\frac{E}{m}$
0·520	0·058	99·815	754·9730	1·5730	1·58	3·045
1·129	0·123	·880	756·7345	3·3345	3·35	2·968
1·919	0·213	·970	759·1831	5·7831	5·81	3·023
2·527	0·285	100·042	761·1466	7·7466	7·74	3·061
3·192	0·367	·124	763·3868	9·9868	9·94	3·115
4·196	0·495	·252	766·8866	13·4866	13·37	3·186
5·899	0·699	·456	772·5122	19·1122	18·80	3·187
10·355	1·269	101·026	788·3928	34·9958	33·74	3·258
13·382	1·674	·431	799·7921	46·3921	44·08	3·294
16·646	2·121	·878	812·5112	59·1112	55·29	3·321
18·442	2·376	·133	819·8579	66·4579	61·61	3·341

Versuchsreihe II.

Barometerstand: 748·8 mm. Siedetemperatur des Wassers: 99·586°.

m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	E	$\frac{E}{m}$
0·466	0·052	99·638	750·1919	1·3919	1·41	3·030
0·959	0·098	·684	751·4339	2·6339	2·66	2·779
1·502	0·170	·756	753·3741	4·5741	4·61	3·071
2·327	0·264	·850	755·9215	7·1215	7·16	3·078
3·291	0·386	·972	759·2379	10·4379	10·69	3·175
4·673	0·549	100·135	763·6882	14·8882	14·82	3·171
5·939	0·704	·290	767·9416	19·1416	18·94	3·189
7·243	0·868	·454	772·4570	23·6570	23·28	3·214
8·691	1·052	·638	777·5564	28·7564	28·11	3·234
10·194	1·248	·834	783·0190	34·2190	33·21	3·258
12·367	1·542	101·128	791·2574	42·4574	40·78	3·298
15·449	1·953	·539	802·8518	54·0518	51·16	3·312

Die beiden obigen Versuchsreihen stimmen ziemlich gut überein, wie daraus hervorgeht, dass sich ihre einzelnen Glieder richtig ineinander einordnen und eine verhältnismässig wenig schwankende Kurve ergeben. Die Tabelle III enthält eine Zusammenstellung der Resultate aus beiden Reihen. Zum Vergleich giebt Tabelle IV einige von Tammann[1]) gefundene Zahlen. Die Werte der Tabelle V wurden aus den Beobachtungen berechnet, die Dieterici[2]) bei niederen Temperaturen angestellt hat.

[1]) l. c. [2]) Wied. Ann. 42. (1891.)

Die Tabelle III giebt ausserdem unter π die osmotischen Drucke in den KCl-Lösungen, die nach der Formel berechnet sind:

$$\pi = \frac{RT.s}{M} \ln \frac{p_1}{p},$$

wo M das Molekulargewicht und s das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei T^0 bezeichnen. Die Temperatur T wurde (mit einem Fehler von weniger als $^1/_2$ %) konstant $= 373^0$ und das Molekulargewicht des Wassers bei dieser Temperatur $= 18$ angenommen. Mit Einführung dieser Werte wird dann also die obige Formel:

$$\pi = \frac{81{\cdot}9\,.\,373\,.\,0{\cdot}9588}{18} \ln \frac{p_1}{p}.$$

Die Tab. VI giebt ferner einige für ganzzahlige Werte von m aus Tab. III interpolierte Werte. Sie enthält daneben die aus Tab. I und II berechneten Siedepunktserhöhungen dT, so dass mit ihrer Hilfe bei Zusatz eines beliebigen Stoffes zum Lösungsmittel zu jeder beobachteten dT ohne weiteres der entsprechende osmotische Druck gefunden werden kann.

Tabelle III.

m	$\frac{E}{m}$	π in Atm. für $T = 373^0$	$\frac{\pi}{m}$
0·466	3·030	3·00	6·438
0·520	3·045	3·37	6·485
0·959	2·779	5·70	5·943
1·129	2·968	7·12	6·306
1·502	3·071	9·89	6·585
1·919	3·023	12·44	6·481
2·327	3·078	15·36	6·601
2·527	3·061	16·64	6·583
3·192	3·115	21·39	6·701
3·291	3·175	22·52	6·843
4·196	3·186	28·85	6·875
4·673	3·171	32·00	6·848
5·899	3·187	40·73	6·905
5·989	3·189	41·06	6·914
7·243	3·214	50·58	6·983
8·691	3·234	61·34	7·058
10·194	3·258	72·69	7·131
10·355	3·258	73·89	7·136
12·367	3·298	89·74	7·256
13·382	3·294	97·23	7·267
15·449	3·312	113·41	7·336
16·646	3·321	122·86	7·380
18·442	3·341	137·54	7·459

Tabelle IV.

m	$\frac{E}{m}$ (nach Tammann)
2·47	3·279
4·84	3·140
12·12	3·275
19·30	3·274
27·44	3·356
31·68	3·409
37·34	3·444
51·21	3·333

Tabelle V.

m	$\frac{E}{m}$ (nach Dieterici)
7·45	3·270
14·90	3·247
22·35	3·166
28·5	3·097

Tabelle VI.

m	dT	$\frac{E}{m}$	π in Atm. für $T = 373°$
0·5	0·056	3·039	3·23
1·0	0·104	2·825	5·98
1·5	0·165	2·994	9·96
2·0	0·214	3·033	13·02
3·0	0·343	3·110	20·20
4·0	0·467	3·146	26·89
5·0	0·589	3·171	34·11
6·0	0·712	3·192	41·38
7·0	0·838	3·211	48·73
8·0	0·964	3·228	56·15
9·0	1·092	3·243	63·62
10·0	1·223	3·257	71·15
11·0	1·356	3·270	78·75
12·0	1·489	3·292	86·45
13·0	1·623	3·301	91·41
14·0	1·757	3·306	102·90
15·0	1·892	3·310	112·30

Bemerkenswert ist der Verlauf der in Tab. III durch die Werte $\frac{\pi}{m}$ dargestellten Kurve der osmotischen Drucke, welche bei den verschiedenen Konzentrationen einem g gelöster Substanz entsprechen. Die Werte $\frac{\pi}{m}$ sind nämlich keineswegs konstant, wie man zunächst erwarten könnte, sondern zeigen anfangs einen steilen Abfall und steigen erst, nachdem ein Minimum passiert ist, langsam wieder an. Es steht dieser Verlauf indessen im vollkommenen Einklange mit der Theorie. Anfangs nämlich, wo das *KCl* fast vollständig dissociiert ist, repräsentiert 1 g Substanz mehr gelöste Individuen (Moleküle und Ionen) als nachher, wo die Dissociation zurückgegangen ist. Es würde hieraus ein stetiger Abfall der Kurve $\frac{\pi}{m}$ folgen, und zwar, da die Dissociation stärker zurückgeht, als der Konzentrationszunahme proportional wäre, ein zuerst steiler und dann immer flacher werdender. Andererseits verliert bekanntlich auch für den osmotischen Druck das Boylesche Gesetz bei höheren Konzentrationen seine strenge Gültigkeit, und es wird auch hier, wie in der van der Waalsschen Gleichung, die Einführung einer Volumkorrektion notwendig, die ein beschleunigtes Anwachsen der osmotischen Drucke, mithin auch eine stetige Zunahme der Grössen $\frac{\pi}{m}$ bedingt. Beachtet man nun, dass die zuerst erwähnte Korrektion mit wachsender Konzentration an Einfluss verliert, die zweite hingegen gewinnt, so ergiebt sich für die Kurve $\frac{\pi}{m}$ ein Verlauf, wie er dem thatsächlich beobachteten vollkommen entspricht.

2. Dampftensionen der Lösungen flüchtiger Stoffe.

Wird zu einem siedenden Lösungsmittel eine flüchtige Substanz zugesetzt, so wird der Dampfdruck desselben wie bei den vorstehend behandelten Lösungen nichtflüchtiger Stoffe im Sinne der van't Hoffschen Dampfdruckformel erniedrigt. Weil hier jedoch auch die zugesetzte Substanz mit in den Dampfraum übergeht, so liegen die Verhältnisse wesentlich anders, als in dem vorhergehenden Falle. Die Theorie der Dampfspannungen verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe ist von Herrn Prof. Nernst gegeben[1]).

Die experimentelle Untersuchung der Dampftensionen liess sich auch hier mit Hilfe des Beckmannschen Siedeapparates in ausserordentlich bequemer und sicherer Weise durchführen. Als Lösungsmittel wurde Wasser gewählt, weil dafür die zuverlässigsten Tabellen (von Regnault) zur Umrechnung der Siedepunktsänderungen in Druckänderungen vorlagen; als flüchtige Substanzen kamen $HCOOH$, CH_3COOH HCl, HNO_3 zur Verwendung, und zwar wurden dieselben in Form wässriger Lösungen vermittels der von Beckmann[2]) angegebenen Pipette in den Siedeapparat eingetragen.

In den folgenden Tabellen enthält:

Spalte 1: die Portionen verdünnter Säure, die bei jeder einzelnen Beobachtung zugesetzt waren;

2: die Menge der darin enthaltenen reinen Säure;

3: die Anzahl g reiner Säure ($= m$), die in je 100 g des siedenden Wassers enthalten waren;

4: die Änderungen dT, welche die Siedetemperatur des reinen Wassers durch Eintragen der betr. Säurenmenge erfuhr;

5: die mit Hilfe von dT berechnete Siedetemperatur T der Lösung, wenn als Siedetemperatur des reinen Wassers diejenige zu Grunde gelegt wurde, die sich aus den Regnaultschen Tabellen für den Barometerstand p ergiebt;

6: den Dampfdruck p_1, welchen reines Wasser bei der Temperatur T haben würde.

Es besteht nun der Dampfdruck p der Lösung aus dem Partialdrucke p_w des Wassers und dem Partialdrucke π der Säure. Es ist also:

$$p = p_w + \pi.$$

Man hat folglich die Beziehung:

$$p_1 - p = (p_1 - p_w) - \pi,$$

[1]) Diese Zeitschr. 8, 110. [2]) Diese Zeitschr. 4, 32.

und wenn diese Druckdifferenz auf 760 mm reduziert wird:

$$(p_1 - p)\frac{760}{p_1} = E = (p_1 - p_w)\frac{760}{p_1} - \pi\frac{760}{p_1}$$
$$= \varepsilon - \pi_0,$$

wo ε die reduzierte Dampfdruckerniedrigung des Wassers und π_0 den reduzierten Partialdruck der Säure darstellt. Die Spalten 7) und 8) der Tabellen enthalten die aus den Versuchen berechneten Werte für $(p_1 - p)$ und für E.

Die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels kann nun andererseits auch nach der van't Hoffschen Formel berechnet werden, und zwar ist:

$$\frac{p_1 - p_w}{p_1} = \frac{n}{N+n},$$

wo N die in der Lösung vorhandene Anzahl Wassermoleküle, n die der Säuremoleküle darstellt. Wenn nun 18 das Molekulargewicht des Wassers ist und das der Säure μ, oder hier vielmehr wegen der zu berücksichtigenden Dissociation (im Mittel) $\frac{\mu}{1+\alpha}$, wo α den Dissociationsgrad bezeichnet, und wenn der einfacheren Rechnung halber stets 100 g Wasser und dem entsprechend m g Säure in Betracht gezogen werden, so wird die nachstehende Formel:

$$p_1 - p_w = p_1 \frac{\frac{m(1+\alpha)}{\mu}}{\frac{100}{18} + \frac{m(1+\alpha)}{\mu}}$$

und folglich:

$$\varepsilon = \frac{p_1 - p_w}{p_1}\,760 = \frac{m(1+\alpha)}{\frac{100}{18}\mu + m(1+\alpha)}\,760.$$

Setzt man diesen Wert in die oben abgeleitete Beziehung $E = \varepsilon - \pi_0$ ein, so erhält man den reduzierten Partialdruck der Säure

$$\pi_0 = E - \varepsilon.$$

In nachstehenden Tabellen enthält nun die Spalte

10: die so berechneten Partialdrucke π_0,

11: die Quotienten $\frac{\pi_0}{m}$, die reziproken Werte der Löslichkeitskoëffizienten des Säuredampfes in Wasser.

bei Versuch I u. II

12: den annähernden Normalgehalt der Lösung

13: den aus 12) nach Ostwald berechneten Dissociationsgrad α[1]).

[1]) Für *HCOOH* und CH_3COOH wurde α nach den von Ostwald (diese Zeitschrift **3**, 170) mitgeteilten Werten berechnet. Für *HCl* und HNO_3 wurde $\alpha = 1$ angenommen (vgl. hierzu S. 16).

Versuch I.

Gewicht des Lösungsmittels (H_2O) zu Anfang: 49·74 g. Barometerstand: 745·6.
Konzentration der eingetragenen $HCOOH$: 49·51 %.

Zuges. g verdünnter $HCOOH$	Zuges. g $HCOOH$	m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	$E = \frac{p_1 - p}{p_1}760$	ε	π_0	$\frac{\pi_0}{m}$	Angenäherte Werte für: Normalgeh. der Lösung	α
0·196	0·097	0·194	0·017	99·484	746·049	0·449	0·457	0·618	0·16	0·83	1 : 21	0·072
0·478	0·237	0·474	0·031	99·498	746·425	0·825	0·840	1·472	0·63	1·33	1 : 10	0·046
0·937	0·464	0·924	0·054	99·521	747·043	1·443	1·468	2·834	1·37	1·47	1 : 5	0·035
1·487	0·736	1·458	0·087	99·554	747·931	2·331	2·369	4·180	1·81	1·23	1 : 3	0·015
2·603	1·289	2·524	0·150	99·617	749·625	4·025	4·081	7·502	3·42	1·35	1 : 2	0·010
3·625	1·795	3·480	0·212	99·679	751·299	5·699	5·765	10·269	4·50	1·28	1 : 1·2	0·006
4·263	2·110	4·067	0·253	99·720	752·402	6·802	6·871	11·976	5·11	1·24	1 : 1	0·005
7·615	3·770	7·036	0·408	99·875	756·599	10·999	11·048	20·401	9·35	1·33	2 : 1	0·001

Versuch II.

Gewicht des Lösungsmittels (H_2O) zu Anfang: 49·74 g. Barometerstand: 74·84
Konzentration der eingetragenen CH_3COOH: 48·6 %.

Zuges. g verdünnter CH_3COOH	Zuges. g CH_3COOH	m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	$E = \frac{p_1 - p}{p_1}760$	ε	π_0	$\frac{\pi_0}{m}$	Angenäherte Werte für Normalgeh. der Lösung	α
1·311	0·637	1·264	0·029	99·466	745·565	0·765	0·780	2·894	2·11	1·67	1 : 5	0·008
1·765	0·858	1·693	0·033	99·470	745·674	0·874	0·891	3·864	2·97	1·76	1 : 4	0·006
2·231	1·084	2·130	0·039	99·476	745·835	1·035	1·055	4·850	3·80	1·78	1 : 3	0·005
3·144	1·528	2·972	0·051	99·488	746·157	1·357	1·382	6·738	5·36	1·80	1 : 2	0·003
4·045	1·966	3·793	0·079	99·516	746·908	2·108	2·145	8·576	6·43	1·70	1 : 1·6	0·003
5·783	2·810	5·331	0·104	99·541	747·581	2·781	2·827	11·987	9·16	1·72	1 : 1·1	0·002
7·307	3·550	6·652	0·131	99·568	748·307	3·507	3·562	14·899	11·34	1·71	1 : 1	0·002

Versuch III.

Gewicht des Lösungsmittels (H_2O) zu Anfang: 49.74 g. Barometerstand: 747·4.
Konzentration der eingetragenen HCl: 15·7 %.

Zuges. g verdünnter HCl	Zuges. g HCl	m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	$E = \frac{p_1 - p}{p_1}_{760}$	ε	π_0	$\frac{\pi_0}{m}$
0·695	0·109	0·217	0·044	99·578	748·776	1·376	1·397	1·626	0·23	1·06
2·486	0·390	0·753	0·182	99·716	752·314	4·914	4·964	5·609	0·65	0·87
3·400	0·534	1·015	0·250	99·784	754·130	6·730	6·782	7·543	0·76	0·75
4·076	0·640	1·204	0·297	99·831	755·407	8·007	8·056	8·928	0·87	0·72
6·413	1·007	1·826	0·467	100·001	760·027	12·627	12·627	13·460	0·83	0·46
7·585	1·191	2·122	0·551	100·085	762·321	14·921	14·875	15·597	0·72	0·34

Versuch IV.

Gewicht des Lösungsmittels (H_2O) zu Anfang: 49·74 g. Barometerstand: 748·1.
Konzentration der eingetragenen HNO_3: 57·78 %.

Zuges. g verdünnter HNO_3	Zuges. g HNO_3	m	dT	T	p_1	$p_1 - p$	$E = \frac{p_1 - p}{p_1}_{760}$	ε	π_0	$\frac{\pi_0}{m}$
0·287	0·166	0·332	0·041	99·601	749·193	1·093	1·109	1·439	0·33	0·99
1·026	0·593	1·182	0·152	99·712	752·186	4·086	4·128	5·097	0·97	0·82
2·002	1·157	2·287	0·304	99·864	756·301	8·201	8·241	9·799	1·56	0·68
3·210	1·855	3·630	0·489	100·049	761·338	13·238	13·214	15·438	2·22	0·61
4·366	2·523	4·891	0·675	100·235	766·429	18·329	18·132	20·651	2·52	0·51
5·873	3·393	6·498	0·908	100·468	772·843	24·743	24·330	27·200	2·87	0·44

Zu den vorstehenden Tabellen ist zu bemerken, dass die Werte für π_0 und die daraus abgeleiteten Grössen $\frac{\pi_0}{m}$ mit einigen besonders in Tab. III und IV erheblichen Ungenauigkeiten behaftet sind. Zur Berechnung von π_0 bedurften wir nämlich der Kenntnis der Dampfdruckerniedrigungen ε, die man bei Nichtflüchtigkeit der gelösten Substanz beobachten würde. Dieselben sind nach der Raoult-van't Hoffschen Dampfdruckformel unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation berechnet, doch ist die Berechnung aus dem Grunde bei höheren Konzentrationen sehr unsicher, weil die Gesetze hier schon an sich ungenau werden, und weil wir obendrein über den Dissociationszustand der Säuren nur mangelhaft orientiert sind. Bei $HCOOH$ und CH_3COOH konnten zwar nach den Angaben von Ostwald[1]) einigermassen zuverlässige Werte für die α berechnet werden, und ausserdem sind die letzteren hier so klein, dass selbst ein erheblicher Fehler darin wenig Einfluss auf die ε haben würde. Anders liegt der Fall bei HCl und HNO_3. Hier ist die Dissociation zweifellos grösser, und für sehr verdünnte Lösungen kann nahezu $\alpha = 1$ gesetzt werden. Dieser Wert ist auch bei den konzentrierteren Gemischen beibehalten, da die berechneten Zahlen schon aus andern Gründen mit noch weit erheblicheren Fehlern behaftet sind.

Die von Herrn Prof. Nernst[2]) gegebene Theorie verlangt, dass der Partialdruck der Säuren im Dampfraum bedeutend schneller wächst, als der Konzentration proportional wäre. Betrachten wir nämlich z. B. die normalen Moleküle, so wächst ihre Zahl in der Lösung wegen des Rückganges der Dissociation schneller als der Konzentration proportional, und nach dem Verteilungssatz gilt das Gleiche für den Partialdruck der normalen Moleküle im Dampfraum. Im letzteren findet obendrein, wenigstens bei $HCOOH$ und CH_3OOH, mit zunehmendem Partialdruck eine, wenn auch unter obigen Umständen geringfügige Bildung von Doppelmolekülen statt, die natürlich ebenfalls ein beschleunigtes Anwachsen des Partialdruckes der Säuren bedingt. Bei letzteren Säuren ist denn auch wenigstens bei geringen Konzentrationen dies Anwachsen in ungefähr dem erwarteten Masse zu konstatieren. Bei HCl und HNO_3 hingegen sind die in die Rechnung eingetretenen Fehler bedeutend grösser, und durch die Kleinheit der π_0 wird deren Einfluss hier noch so gesteigert, dass in den Tab. III und IV die Kolonnen der

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 170.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 110.

$\frac{\pi_0}{m}$ statt des verlangten ansteigenden Verlaufs von vornherein einen erheblichen Abfall zeigen.

Wenn also die Werte der $\frac{\pi_0}{m}$ auch mit bedeutenden Fehlern behaftet sind, so ist doch andererseits sicher, dass diese Fehler für die Anfangsglieder der vier Reihen am geringsten sein werden. Die Anfangswerte sind sonach trotz ihrer Unsicherheiten geeignet, eine ungefähre Orientierung über die Grössenordnung von $\frac{\pi_0}{m}$ zu geben.

3. Osmotischer Druck in Lösungsmittelgemischen.

Die Theorie des osmotischen Druckes in Lösungsmittelgemischen ist von Herrn Prof. Nernst gegeben[1]).

Wenn v das Volumen eines Lösungsmittelgemisches ist, das aus n_1 resp. n_2 g Molekülen zweier Komponenten bestehen möge, so gilt für den osmotischen Druck π die Beziehung:

$$\pi v = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p_2'},$$

wo p_1 p_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten über dem reinen Lösungsmittelgemisch, p_1' p_2' die Partialdrucke über der Lösung bei der gleichen Temperatur bezeichnen.

Unter der Voraussetzung nun, dass der osmotische Druck π den Gasgesetzen gehorcht, dass also, wenn a g Moleküle einer Substanz sich in Lösung befinden: $\pi v = aRT$,

so nimmt die obige Formel die Gestalt an:

$$a = n_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2}{p_2'}.$$

Um die Frage nach der Zulässigkeit dieser Voraussetzung zu entscheiden, wurde die vorstehende Formel an einigen Beispielen geprüft.

Ein Lösungsmittelgemisch von bekannter Zusammensetzung wurde im Beckmannschen Apparat bis zur Siedetemperatur T erhitzt. Zur Berechnung der Partialdrucke p_1 und p_2 musste sodann die Zusammensetzung des Dampfes über dem siedenden Lösungsmittel bestimmt werden. Das naheliegendste Verfahren, eine Portion des Dampfes durch einen in den Siedeapparat eingeführten kleinen Kühler zur Kondensation zu bringen, schien unzweckmässig, weil die Möglichkeit vorlag, dass das so erhaltene Kondensationsprodukt nicht vollständig der Zusammensetzung des Dampfes entsprach. Es wurde vielmehr eine Quantität des Dampfes (0·2 — 0·3 g)

[1]) Vgl. vorstehende Arbeit.

vermittels einer Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt und ausserhalb des Apparates durch einen sehr energischen Kühler kondensiert. Durch einige besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass die Art des Absaugens (Grösse, Gleichmässigkeit des Saugedruckes u. s. w.) ohne Einfluss auf die Zusammensetzung des erhaltenen Kondensationsproduktes war. Die letztere wurde bei den Versuchen mit verdünnter Essigsäure durch Titration, bei den Versuchen mit einem Chloroform-Benzol-Gemisch aus dem Brechungsvermögen ermittelt [1]).

Waren dann c_1 und c_2 die Gewichtskonzentrationen und mithin (wenn m_1 und m_2 die Molekulargewichte) $r_1 = \frac{c_1}{m_1}$ $r_2 = \frac{c_2}{m_2}$ die Molekularkonzentrationen der beiden Komponenten, so ergaben sich die Partialdrucke:

$$p_1 = \frac{r_1}{r_1 + r_2} b \qquad p_2 = \frac{r_2}{r_1 + r_2} b,$$

wo b den (reduzierten) Barometerstand während des Versuches bezeichnet.

In das Lösungsmittel wurde sodann eine in beiden Komponenten gut lösliche Substanz eingetragen und zwar stets in mehreren Portionen nacheinander, um bei der Beobachtung der zugehörigen Erhöhungen dT des Siedepunktes zufällige Fehler möglichst zu vermeiden. Zur Berechnung wurde dann ein Mittelwert aus den gelösten Mengen und aus den beobachteten Temperaturerhöhungen benutzt, die einander, ganz im Sinne des Boyleschen Gesetzes, proportional waren. Die Partialdrucke über der Lösung wurden genau wie vorher bestimmt:

$$p_1' = \frac{r_1'}{r_1' + r_2'} b \qquad p_2' = \frac{r_2'}{r_1' + r_2'} b.$$

Es können jedoch die so erhaltenen Werte p_1 p_2 p_1' p_2' nicht ohne weiteres in die Formel eingeführt werden, weil sie sich auf die verschiedenen Temperaturen T und $T + dT$ beziehen, was der Voraussetzung nicht entspricht. Um nun die Drucke p_1 und p_2 gleichfalls auf die Temperatur $T + dT$ zu reduzieren, wurde die von Herrn Prof. Nernst gegebene Formel benutzt:

$$p + dp = p + dP \frac{p}{P}$$

wo dP die Änderung bezeichnet, welche der Dampfdruck P über jedem der beiden Lösungsmittel im reinen Zustande bei der gleichen Temperatursteigerung von T auf $T + dT$ erfährt. Man erhält so:

[1]) Winkelmann, Wied. Ann. **39.** 1890.

$$a = n_1 \ln \frac{p_1\left(1+\frac{dP_1}{P_1}\right)}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2\left(1+\frac{dP_2}{P_2}\right)}{p_2'}. \quad (1)$$

Eine wesentliche Vereinfachung der vorstehenden Formel ergab sich nun aus der Beobachtung, dass die Zusammensetzung des Dampfes über dem reinen Lösungsmittel und über der Lösung stets sehr nahe dieselbe war, also in erster Annäherung:

$$p_1 = p_1'$$
$$p_2 = p_2'$$

gesetzt werden konnte. Führen wir dann noch die Grössen ΔP_1 und ΔP_2 ein, d. h. die Druckänderung über den reinen Lösungsmitteln für 1° Temperatursteigerung in der Nähe der Temperatur $(T+dT)$, so ist schliesslich:

$$a = n_1 \ln\left(1+\frac{\Delta P_1 dT}{P_1}\right) + n_2 \ln\left(1+\frac{\Delta P_2 dT}{P_2}\right) \quad (2)$$

und näherungsweise, wenn die zweiten Glieder in den Klammern klein sind:

$$a = \frac{n_1 \Delta P_1 dT}{P_1} + \frac{n_2 \Delta P_2 dT}{P_2}. \quad (3)$$

Versuch I.

Barometerstand: 752·4 mm.

Lösungsmittel: 39·49 g Benzol, 60·51 g Chloroform } (äquimolekulares Gemisch).

Siedetemperatur des Lösungsmittels: 72°.

Dampfdruck des Benzol: 595·3 mm, $\Delta P_1 = 19{\cdot}15$ mm
„ „ Chloroform: 1128·2 mm, $\Delta P_2 = 34{\cdot}41$ mm } (nach Regnault)[1].

Molekulargewicht des Benzol-Dampfes: 78.
„ „ Chloroform-Dampfes: 119·4.

Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittel: 22·32% C_6H_6.
„ „ „ „ der Lösung: 25·61% C_6H_6.

Gelöste Substanz: 5·675 g Naphtalin.

Beobachtete Erhöhung der Siedetemperatur: 1·461°.

Die Zusammensetzung des Dampfes wurde aus den Brechungsvermögen der Kondensationsprodukte in der Weise gefunden, dass zunächst mit dem Pulfrichschen Refraktometer die Exponenten einiger bekannter Gemische bestimmt, und hieraus dann die Konzentration der unbekannten durch Interpolation berechnet wurde.

[1]) Tabellen von Landolt und Börnstein.

Setzt man nun obige Werte in die Formel (2) ein, so ergiebt diese, wenn zur Bequemlichkeit der Berechnung die natürlichen Logarithmen noch in gemeine verwandelt werden:

$$\frac{5{\cdot}675}{128\,.\,2{\cdot}30259} = \frac{39{\cdot}49}{78}\log\left(1+\frac{19{\cdot}15\cdot 1{\cdot}461}{595{\cdot}3}\right)+\frac{60{\cdot}51}{119{\cdot}4}\log\left(1+\frac{34{\cdot}41\,.\,1{\cdot}461}{1128{\cdot}2}\right)$$

$$0{\cdot}01925 = 0{\cdot}01970.$$

Versuch II.

Barometerstand: 752·4 mm.

Lösungsmittel: 64 g Wasser,
36 g Essigsäure.

Siedetemperatur des Lösungsmittels: 101·2°.

Dampfdruck des Wassers: 793·3 mm, $\Delta P_1 = 28{\cdot}0$ mm (nach Regnault)[1],
„ der Essigsäure: 449·3 mm, $\Delta P_2 = 14{\cdot}8$ mm (nach Raoult)[2].

Molekulargewicht des Wasserdampfes: 18·0.
„ des Essigsäure-Dampfes: 98·44 (ber. nach der Form. v. Gibbs)[3].

Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittel: 25·97% CH_3COOH,
„ „ „ „ der Lösung: 27·09% CH_3COOH.

Zugesetzte Portionen Borsäure	Beobachtete Erhöhung der Siedetemperatur
1·911 g	0·243°
4·057 g	0·509°
5·980 g	0·743°
8·402 g	1·038°
Mittelwert: 5·087 g	0·630°

Die Formel (2) wird hier also:

$$\frac{5{\cdot}087}{62\,.\,2{\cdot}30259} = \frac{64}{18}\log\left(1+\frac{28{\cdot}0\,.\,0{\cdot}630}{793{\cdot}3}\right)+\frac{36}{98{\cdot}44}\log\left(1+\frac{14{\cdot}8\,.\,0{\cdot}630}{449{\cdot}3}\right)$$

$$0{\cdot}03563 = 0{\cdot}03679.$$

---

[1]) Tabellen von Landolt und Börnstein.

[2]) Compt. rend. **110**, 1890.

[3]) W. Gibbs, Sil. Journ. **18**, 371. 1879. Nach der daselbst gegebenen Formel wurde die Dampfdichte der Essigsäure für die Siedetemperatur des Lösungsmittels und für den derselben entsprechenden Partialdruck p_2 der Essigsäure berechnet. Streng genommen müsste natürlich dem Umstande Rechnung getragen werden, dass die Dampfdichte und dementsprechend das daraus abgeleitete (mittlere) Molekulargewicht mit Druck und Temperatur variabel ist. Man überzeugt sich jedoch leicht, dass durch die hier in Frage kommenden Änderungen des Druckes und der Temperatur (von p_2 auf p_2' — resp. von T auf $T + dT$) jene Grössen so wenig beeinflusst werden, dass sie in den vorliegenden Berechnungen unbedenklich als konstant angenommen werden dürfen.

Versuch III.

Barometerstand: 747·3 mm.

Lösungsmittel: 37·75 g Wasser,
62·25 g Essigsäure.
Siedetemperatur des Lösungsmittels: 102·0°.
Dampfdruck des Wassers: 816·0 mm, $\Delta P_1 = 28{\cdot}8$ mm (nach Regnault),
„ der Essigsäure: 461·9 mm, $\Delta P_2 = 15{\cdot}3$ mm (nach Raoult).
Molekulargewicht des Wasser-Dampfes: 18·0.
„ des Essigsäure-Dampfes: 98·32 (ber. nach der Formel v. Gibbs).
Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittel: 47·03% CH_3COOH,
„ „ „ „ der Lösung: 47·60% CH_3COOH.

Zugesetzte Portionen Borsäure	Beobachtete Erhöhung der Siedetemperatur
1·981 g	0·374°
3·598 g	0·670°
5·828 g	1·075°
Mittelwert: 3·802 g	0·706°

Die Formel (2) wird hier:

$$\frac{3{\cdot}802}{62\,.\,2{\cdot}30259} = \frac{37{\cdot}75}{18}\log\left(1+\frac{28{\cdot}8\,.\,0{\cdot}706}{816{\cdot}0}\right)+\frac{62{\cdot}25}{98{\cdot}32}\log\left(1+\frac{15{\cdot}3\,.\,0{\cdot}706}{461{\cdot}9}\right)$$

$$0{\cdot}02663 = 0{\cdot}02897.$$

Die bei Anwendung der Formel (2) auf die vorstehenden Versuche erhaltenen Resultate können als befriedigende bezeichnet werden in Rücksicht auf das angewandte Näherungsverfahren, auf die Unsicherheit vieler der eingesetzten Zahlenwerte und bei den Versuchen II und III besonders auch in Rücksicht auf einige ausser acht gelassene Nebenumstände (Flüchtigkeit der H_3BO_3, Bildung von Doppelmolekülen im Wasserdampfe u. s. w.). Es ist somit als durch den Versuch erwiesen anzusehen, dass die Gasgesetze auch für den osmotischen Druck in Lösungsmittelgemischen ihre Gültigkeit bis auf Abweichungen von wenigen Prozenten bewahren.

Eine weitere Prüfung der Formel wurde noch auf Grund der Betrachtung unternommen, dass sie ihre Gültigkeit auch behalten muss, wenn die Konzentration einer der beiden Komponenten im Lösungsmittel $= 0$ wird, d. h. also für ein einheitliches Lösungsmittel. Ein diesbezüglicher Versuch ergab denn auch ein bestätigendes Resultat:

Versuch IV.

Barometerstand: 743·2.

Lösungsmittel: 100 g Wasser.
Dampfdruck des Wassers: 743·2 mm $\Delta P = 26{\cdot}8$ (Regnault).
Molekulargewicht des Wasserdampfes: 18·0.

Zugesetzte Portionen Borsäure	Beobachtete Erhöhung der Siedetemperatur
3·250 g	0·247°
4·962 g	0·391°
7·824 g	0·642°
11·380 g	0·928°
Mittelwert: 6·854 g	0·552°

$$\frac{6{\cdot}854}{62\,.\,2{\cdot}30259} = \frac{100}{18}\log\left(1+\frac{26{\cdot}8\,.\,0{\cdot}552}{743{\cdot}2}\right)$$

$$0{\cdot}04801 = 0{\cdot}04756.$$

Eine sehr interessante Spezialisierung des Problems bietet der Fall, dass die gelöste Substanz in einer der beiden Komponenten des Lösungsmittels (fast) unlöslich ist. Es findet dies z. B. statt, wenn Chlorkalium in ein Gemisch von Wasser und Essigsäure eingetragen wird, indem es in Wasser löslich ist, in Essigsäure hingegen nicht. Dann steht zu erwarten, dass in erster Näherung der Dampfdruck der Essigsäure ungeändert bleibt, und man gelangt zu der Anschauung, dass die durch das Chlorkalium bewirkte Temperaturerhöhung unabhängig sein müsste von der Menge der vorhandenen Essigsäure.

Zur Prüfung wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch V.

Barometerstand: 742·2 mm.

Lösungsmittel: 70·49 g Wasser,
29·51 g Essigsäure
Siedetemperatur des Lösungsmittels: 100·9°.
Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittel: 21·4% CH_3COOH.
„ „ „ „ der Lösung: 26·0% CH_3COOH.
Zugesetzte Menge Chlorkalium: 8·522 g,
Beobachtete Temperaturerhöhung: 1·487°.

Es waren in 100 g Wasser gelöst: 12·054 g KCl. Hierfür ergiebt sich nach der in Kap. I berechneten Tabelle VI: $dt = 1{\cdot}496°$.

Versuch VI.

Barometerstand: 743·4.

Lösungsmittel: 38·8 g Wasser
61·2 g Essigsäure
Siedetemperatur des Lösungsmittels: 101·9°.
Zusammensetzung des Dampfes über dem Lösungsmittel: 49·2% CH_3COOH.
„ „ „ „ der Lösung: 55·1% CH_3COOH.
Zugesetzte Menge Chlorkalium: 7·007 g.
Beobachtete Temperaturerhöhung: 2·013°.

Es waren in 100 g Wasser gelöst: 18·06 g *KCl*. Hierfür ergiebt sich durch Interpolation aus der Tabelle I (Kap. I): $dT = 2{\cdot}322°$.

Wenn dem Rücksicht getragen wird, dass die Siedetemperatur einer sehr konzentrierten Essigsäurelösung sich ausserordentlich träge einstellt und die Temperaturerhöhung im Versuch VI aus diesem Grunde wahrscheinlich zu klein abgelesen ist, so liefern die beiden obigen Versuche in der That eine befriedigende Übereinstimmung zwischen jener Anschauung und dem Experiment.

Aus den Daten der Versuche V und VI ergiebt sich übrigens noch ein weiteres bemerkenswertes Resultat. Für die Partialdrucke der Essigsäure im Dampfe über dem siedenden Lösungsmittel und über der Lösung hat man nach den von Raoult[1]) mitgeteilten Werten:

Versuch V: bei 100·9 ° $p_1 = 444{\cdot}49$ mm
102·39 ° $p_2 = 466{\cdot}48$ mm

Versuch VI: bei 101·9 ° $p_1 = 459{\cdot}15$ mm
(für $dT = 2{\cdot}1°$) 104·0 ° $p_2 = 493{\cdot}40$ mm

Hiernach müsste also die durch Erhöhung der Siedetemperatur verursachte Zunahme der Partialdrucke sein:

Versuch V: $\frac{p_2}{p_1} = 1{\cdot}049$

Versuch VI: $\frac{p_2}{p_1} = 1{\cdot}075.$

Thatsächlich erhält man aber durch direkte Messung der Essigsäure-Konzentrationen im Dampfe:

Versuch V: $\frac{p_2}{p_1} = \frac{26.0}{21{\cdot}4} = 1{\cdot}215$

Versuch VI: $\frac{p_2}{p_1} = \frac{55{\cdot}1}{49{\cdot}2} = 1{\cdot}120$

Aus der Abweichung zwischen den durch Berechnung und den durch Beobachtung gefundenen Zahlen ergiebt sich nun, dass beim Zusatz von *KCl* die Essigsäure ihren Partialdruck nicht nur wegen der dadurch verursachten Temperaturerhöhung vermehrt, sondern dass auch unabhängig hiervon die Löslichkeit des Essigsäuredampfes im Wasser durch den Zusatz von *KCl* herabgesetzt wird.

---

[1]) Compt. rend. **110.** 1890.

4. Änderungen des Siedepunktes einer Flüssigkeit mit dem äusseren Druck.

Ein weiteres, sehr reiches Verwendungsgebiet eröffnet sich dem Beckmannschen Siedeapparat, wenn er mit Vorrichtungen versehen wird, die eine Beobachtung von Siedepunkten auch bei andern Drucken, als dem Barometerstande gestatten.

Die erste Bedingung, wenn man mit Druckänderungen im Siedegefäss arbeiten will, ist natürlich, dasselbe gegen den Aussendruck luftdicht abzuschliessen. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, dies mit Gummistopfen, gefetteten Korkstopfen u. s. w. zu erreichen, verwendete ich mit sehr gutem Erfolge Gummikapseln (gewöhnliche Milchflaschensauger), die durch Draht über den mit Korkstopfen verschlossenen Hälsen des Apparates festgebunden wurden (s. Fig. bei *LMR*). Der Verschluss mit Kork unter den Gummikapseln war notwendig, um die letzteren vor der direkten Einwirkung der Dämpfe zu schützen.

Der Siedeapparat wurde in der älteren Form[1]) angewandt, doch scheint mir hier, wo die Quantität des Lösungsmittels nicht in die Rechnung eintritt, die neuere Form[2]) die zweckmässigere zu sein.

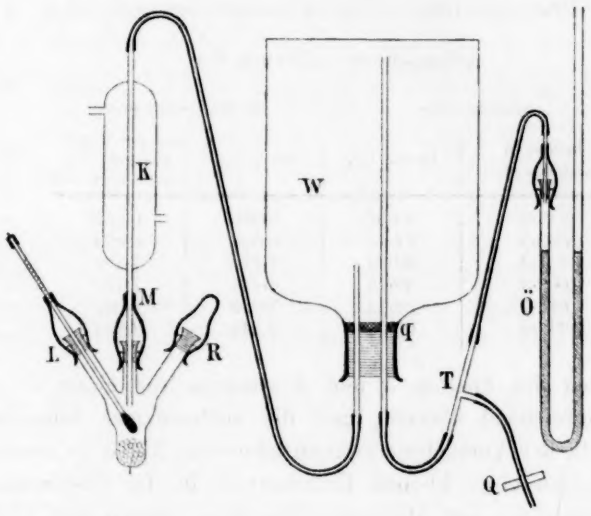
Wie aus der beigefügten Figur ersichtlich, wurde der Siederaum durch den Kühler (*K*) hindurch vermittels starkwandiger Gummischläuche mit einem Ölmanometer (*Ö*) in Verbindung gesetzt. Weil nun aber das letztere infolge seiner grossen Empfindlichkeit bei den durch Aufsteigen von Gasblasen im Siederaume fortwährend verursachten kleinen Druckänderungen so erheblich schwankte, dass ein sicheres Ablesen unmöglich war, so musste in die Druckleitung ein Windkessel (*W*) eingeschaltet werden. Derselbe bestand aus einem sehr grossen umgekehrten Glasballon, der durch einen Korkstopfen und eine hierüber gebrachte Quecksilberschicht (*q*) luftdicht verschlossen wurde. Als ein weiteres Mittel, um das Manometer träge zu machen, empfiehlt es sich ferner, in die Leitung ein 10 — 20 cm langes Stück einer Kapillare einzuschalten, doch genügte im beschriebenen Falle der Windkessel vollkommen, um eine ruhige und doch andrerseits bei stetigen Druckänderungen sehr empfindliche Einstellung des Manometers zu bewirken.

In der Leitung zwischen *W* und *Ö* war dann ferner noch ein *T*-Rohr angebracht, durch dessen seitlichen Ansatz der Apparat mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, und so der Druck im Innern beliebig gesteigert oder vermindert werden konnte. Der Quetschhahn *Q* diente

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 32.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 223.

dazu, um die soeben erwähnte Verbindung für die Dauer der Ablesungen zu unterbrechen.

Das Manometer wurde mit reinem, klarem Speiseöl gefüllt und trug an der Verbindungsstelle mit der Druckleitung gleichfalls einen Gummikapselverschluss. Zu bemerken ist noch, dass sowohl der Windkessel, wie das Manometer weit genug von dem Siedeapparat aufgestellt, resp. durch einen Schirm geschützt werden mussten, um von störenden Ein-



wirkungen der Wärme unbeeinflusst zu sein. Die Ablesung des Manometers geschah aus einiger Entfernung mit einem Kathetometer, und der Bequemlichkeit halber wurde von eben dort aus auch das Thermometer mittels Fernrohr beobachtet.

Die Versuche wurden nun in der Weise vorgenommen, dass der Apparat mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, auf die angegebene Art verschlossen und zunächst bei Zimmertemperatur einer Druckprobe auf seine Luftdichtigkeit hin unterworfen wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit bei normalem Drucke durch vorsichtiges Erhitzen zum gleichmässigen Sieden gebracht. Der Druck wurde dann mehrfach variiert und zu jeder Druckänderung die entsprechende Verschiebung des Siedepunktes abgelesen. (Über den Einfluss der Druckänderungen auf das Thermometer vergl. weiter unten.) Am Schluss einer jeden Versuchsreihe wurde die Siedetemperatur bei normalem Drucke abermals beobachtet, um den Einfluss etwaiger Barometerschwankungen zu eliminieren.

Zu meinen gewissermassen nur orientierenden Versuchen wählte ich als Flüssigkeit reines Wasser, weil hier zur Kontrolle der erhaltenen Zahlen die genauen Beobachtungen von Regnault vorlagen[1]). Die folgende Tabelle enthält in ihren beiden ersten Spalten die am Ölmanometer abgelesenen und die auf mm Hg umgerechneten Druckänderungen; die dritte Spalte giebt die (nach Vergleich mit einem Normalthermometer korrigierten) Temperaturzunahmen; die vierte Spalte enthält die Änderungen des Siedepunktes, welche nach den Regnaultschen Tabellen den einzelnen Druckänderungen hätten entsprechen müssen.

Anfangsdruck = 740 mm Hg.

Druckzunahme		Temperaturzunahme	
in mm Öl (spez. Gew. = 0.909)	in mm Hg.	beobachtet	aus der Druckzunahme ber. (nach Regnault)
217·8	14·56	0·530	0·538
365·3	24·43	0·899	0·894
484·2	32·37	1·176	1·182
600·5	40·15	1·446	1·457
848·4	56·73	2·052	2·053
935·2	62·53	2·241	2·251

Die Zahlen der Spalten 3 und 4 stimmen für einen derartigen Vorversuch hinreichend überein, und die vorhandenen Abweichungen glaube ich nicht der Versuchsanordnung oder dem Apparate zuschreiben zu sollen, sondern einer kleinen Unsicherheit in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Manometerflüssigkeit (wegen der Veränderlichkeit mit der Temperatur!). Jedenfalls beweist der Versuch aber, dass nach dieser Methode mit grosser Leichtigkeit recht genaue Werte für die Beziehung zwischen dp und dT, d. h. also für den Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ zu erhalten sind. Der letztere bietet ja bekanntlich deshalb besonderes Interesse, weil aus ihm die Verdampfungswärme nach der Clausiusschen Formel sehr einfach und sicher berechnet werden kann.

Benutzt man zur Messung der Temperaturen ein gewöhnliches Thermometer statt des Beckmannschen, das bei seiner eigenartigen Konstruktion zwar genaue Werte für dT, nicht aber für T selbst liefert, so kann man natürlich — innerhalb gewisser Grenzen — auch die den verschiedenen Drucken entsprechende Siedetemperatur selbst bestimmen.

Eine noch weit fruchtbarere und nützlichere Verwendung des wie oben beschrieben modifizierten Apparates ergiebt sich ferner daraus,

[1]) Tabellen von Landolt und Börnstein.

dass die siedende Flüssigkeit ein Heizbad von sehr konstanter und doch mit Leichtigkeit beliebig zu variierender Temperatur darstellt. Durch Veränderung des Druckes kann man zwar der Siedetemperatur nur Werte innerhalb eines engen Intervalles erteilen, aber durch geeignete Wahl der Flüssigkeit (nötigenfalls auch eines Flüssigkeitsgemisches) kann man ja dieses Intervall an jede beliebige Stelle der Temperaturskala verlegen.

So verwandte ich den Apparat z. B. mit sehr gutem Erfolge zum Vergleich von Thermometern, die durch die beiden seitlichen Hälse (R und L der Fig.) in den Siederaum eingeführt und bei verschiedenen Drucken, d. h. also verschiedenen Temperaturen abgelesen wurden. Hier muss man jedoch Rücksicht darauf nehmen, dass die Thermometer bei Änderungen des Druckes verschieden komprimiert werden, und man muss den hierdurch etwa eintretenden Fehler eliminieren, indem man die Thermometer denselben Druckänderungen bei einer konstanten (also z. B. der Zimmer-)Temperatur unterwirft. In den meisten Fällen, und ganz besonders bei den Beckmannschen Thermometern ist jedoch der Einfluss der Kompression so gering, dass er unbedenklich neben den Veränderungen der Einstellung durch die Temperatur vernachlässigt werden kann.

Diese Methode der Thermometervergleichung liefert so überraschend gute Resultate, dass sie nicht genug empfohlen werden kann. Überhaupt dürfte nach einer eventuellen Abänderung in der Form des Siedegefässes die beschriebene Apparatenanordnung überall da die Heizbäder mit wesentlichem Vorteil ersetzen, wo die Temperaturänderung in die Rechnung eintritt, und es wird manche Messungsmethode hierdurch bedeutend verfeinert werden können.

Besonders will ich auch noch darauf hinweisen, dass man durch allmähliche Druckänderung (z. B. Volumenänderung eines Gummiballons durch Schraubenpresse) eine sehr ruhige, stetige und jeden Augenblick abzubrechende Temperaturänderung (in beiden Richtungen!) erreichen kann, was für genaue Schmelzpunktsbestimmungen u. s. w. ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Nernst meinen aufrichtigsten Dank für die zahlreichen Anregungen und Unterstützungen zu sagen, deren ich mich bei meiner Arbeit zu erfreuen hatte.

Göttingen, Physikalisches Institut, November 1892.

Über die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische.

Von

Franz Freyer und **Victor Meyer.**

Vor einiger Zeit stellten wir Untersuchungen über die Explosionstemperatur des Wasserstoffknallgases an, welche in den Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622 a mitgeteilt worden sind und im wesentlichen folgendes ergaben:

Knallgas, welches ein Glasgefäss im langsamen Strom frei durchfliesst, explodiert beim Erhitzen auf 730° — noch nicht aber bei 650°, während beim raschen Erhitzen des Gasgemisches in zugeschmolzenen Kugeln schon bei 606° Explosion eintritt. Zu den genannten fixen Temperaturpunkten gelangten wir durch Ermittlung der Siedepunkte des Chlorzinks (730°) und des Bromzinks (650°). Die Siedetemperatur des Zinnchlorürs (606°) ist schon früher von V. Meyer und Biltz[1]) ermittelt worden.

Aus diesen Versuchen ergab sich also, dass die Entzündungstemperatur des Wasserstoffknallgases eine verschiedene ist, je nachdem dasselbe im ruhenden oder im langsam strömenden Zustande erhitzt wird.

Dies interessante Ergebnis veranlasste uns, die Untersuchung auch noch auf andere explosive Gasgemische auszudehnen.

Im Besitz einer allgemein anwendbaren Methode zur Bestimmung der Explosionstemperaturen von Gasgemischen — an der es bisher noch gefehlt hatte — ermittelten wir die Entflammungspunkte der Mischungen von Sauerstoff mit Methan, Äthan, Äthylen, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Die Mischung der Gase mit Sauerstoff wurde stets in äquivalenten Mengenverhältnissen vorgenommen und die Versuche einerseits in geschlossenen Gefässen, andrerseits bei freiem Strömen der Gasgemische angestellt. Ausser den erwähnten Sauerstoffmischungen untersuchten wir auch das Verhalten eines sauerstofffreien explosiven Gasgemenges, des Chlorknallgases.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 184. 1888.

Alle genannten Gasgemische wurden im feuchten Zustande angewendet — mit Rücksicht auf die bekannten Versuche von Dixon über die geringe Empfindlichkeit trockener, explosiver Gasgemische gegen Erhitzung.

A. Versuche mit freiströmenden Gasen.

1. Methan.

Dasselbe wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt nach dem von Dumas[1]) herrührenden Verfahren dargestellt, welches nach den Analysen des Autors ein wenn nicht völlig wasserstofffreies, so doch sehr annähernd reines Gas liefert. Das Gemisch der beiden Körper wurde zuerst in einer eisernen Schale entwässert, dann in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt und das entwickelte Gas, nachdem es wiederholt durch Natronlauge und rauchende Schwefelsäure gewaschen worden, in einem Gasometer aufgefangen.

Das Mischen des Gases mit der entsprechenden Menge Sauerstoff (1 Vol. Methan, 2 Vol. Sauerstoff, $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$) geschah in einem dünnwandigen Kochkolben. Zu diesem Behufe war derselbe mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen und zwei mit Quetschhähnen verschlossenen Glasröhren versehen, von denen die eine bis zum Boden der Flasche, die andere nur bis unterhalb des Stöpsels reichte. Zur Füllung wurde, nachdem die Flasche vollständig mit Wasser angefüllt war, durch die kürzere Glasröhre aus dem Gasometer das Gas eingeleitet und durch das aus der längeren Röhre in einen Messcylinder ausfliessende Wasser das Volumen desselben bestimmt. Auf dieselbe Weise wurde dann die erforderliche Menge Sauerstoff hinzugefügt. Um das Gasgemisch dann in das Erhitzungsgefäss zu leiten, wurde durch die bis auf den Boden reichende Röhre wieder Wasser einströmen gelassen, wodurch das Gas aus der kürzern Röhre austrat.

Als Erhitzungsgefäss diente derselbe Apparat, welcher in unserer eingangs erwähnten Abhandlung über das Knallgas[2]) beschrieben ist. Die Kapillaren des Glasgefässes wurden aber diesmals so weit gewählt, (ca. 0·5 mm), dass sich die Explosion in die Kugeln des vorgelegten Waschgefässes fortpflanzen und der Eintritt derselben durch die daselbst sichtbare Feuererscheinung bequem und sicher beobachtet werden konnte. Eine Zertrümmerung der Apparate trat dabei in der Regel nicht ein, nur der kurze, dünnwandige Kautschukschlauch zwischen Erhitzungs-

[1]) Ann. der Chem. **33**, 181.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622a.

gefäss und Waschflasche wurde regelmässig in Stücke zerrissen und fortgeschleudert. Zur Vermeidung der Fortpflanzung der Explosion in die als Gasometer dienende, oben beschriebene Flasche war noch eine zweite, grösstenteils mit Wasser gefüllte, gewöhnliche Waschflasche eingeschaltet.

Die als Gasometer dienende Kochflasche fasste nur etwa 1 Liter des Gasgemisches, was meist für zwei bis drei Versuche ausreichend war, und wurde möglichst dünnwandig gewählt, um, falls sich die Explosion aus dem Erhitzungsgefäss durch die Waschgefässe fortpflanzen sollte, vor zu grossem Schaden gesichert zu sein — ein Fall, welcher jedoch niemals eintrat. Überdies befand sich der ganze Apparat in einem durch Glasscheiben abgeschlossenen Raum.

Das Gemisch aus Methan und Sauerstoff wurde nun im langsamen Strom durch das gläserne Erhitzungsgefäss geleitet, welches in der beim Knallgas beschriebenen Weise, von einer Eisenhülle umgeben, in kochendem Chlorzink (Siedep. 730°) erhitzt wurde. Es trat hierbei regelmässig eine Explosion ein, welche sich mit Flammenerscheinung in die Waschflasche fortpflanzte. Diese erfolgte jedoch nicht beim Erhitzen in kochendem Bromzink (Siedep. 650°), und liegt somit die Explosionstemperatur des Gasgemisches zwischen 650° und 730°. Über die Art und Weise des Erhitzens, welche Sicherheit für lebhaftes, wallendes Sieden der glühenden Heizflüssigkeiten gewährte, und durch welche die angegebenen Temperaturen genau erreicht wurden, vergleiche man unsere anfangs citierte Abhandlung: Über den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Explosionstemperatur des Knallgases (Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622 a).

Der hier für das Methan beschriebene Apparat diente in gleicher Weise auch zur Untersuchung der übrigen Gasgemische.

2. Äthan.

Das Gas wurde dargestellt durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Wasser. 2 Vol. desselben wurden mit 7 Vol. Sauerstoff gemischt ($C_2H_6 + O_7 = 2CO_2 + 3H_2O$).

Es erfolgte schon beim Erhitzen im kochenden Bromzink sehr heftige Explosion, im Zinnchlorür jedoch nicht. Die Explosionstemperatur liegt demnach hier zwischen 606° und 650°.

3. Äthylen.

Das Gas wurde dargestellt nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Das Gas wurde

wiederholt mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen und 1 Vol. desselben mit 3 Vol. Sauerstoff gemischt ($C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$).

Das Gasgemenge explodierte beim Erhitzen im kochenden Bromzink, nicht aber in Zinnchlorür, und liegt seine Explosionstemperatur mithin ebenfalls zwischen 606° und 650°.

4. Kohlenoxyd.

Das durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellte und durch mehrmaliges Waschen mit Natronlauge von Kohlendioxyd befreite Gas wurde mit dem halben Volumen Sauerstoff gemischt ($2CO + O_2 = 2CO_2$). Im kochenden Bromzink erfolgte keine Explosion. Dieselbe trat jedoch jedes Mal ein beim Erhitzen im Chlorzink. Die Explosionstemperatur liegt also wie beim Methan und Wasserstoffknallgas zwischen 650° und 730°.

5. Schwefelwasserstoff.

Das Gas wurde aus Antimontrisulfid und konzentrierter Salzsäure entwickelt, mit Wasser gewaschen und mit dem anderthalbfachen Volumen Sauerstoff gemischt ($H_2S + O_3 = H_2O + SO_2$). Die zum Aufsammeln und Mischen des Gases dienende Flasche wurde hierbei mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt; ebenso wurde zum Verdrängen und als Sperrflüssigkeit in den beiden Waschflaschen Kochsalzlösung verwendet. Das Gasgemisch wurde zunächst im Chlorzink erhitzt, und es erfolgte sehr bald, nachdem das Salz noch lange nicht die Siedetemperatur erreicht hatte, eine Explosion unter Entwicklung einer blauen Flamme in den Kugeln der Waschflasche; ein neben dem Erhitzungsgefäss in die Eisenhülle desselben eingeführtes Thermometer zeigte 300°. Es wurde daher von der Anwendung konstant siedender Heizflüssigkeiten abgesehen und die Erhitzung in einem grossen, mit Thermometer versehenen Ölbad vorgenommen, in welches das gläserne Erhitzungsgefäss direkt eingetaucht wurde. Bei oftmaliger Wiederholung des Versuches beobachteten wir regelmässig Explosion, sobald die Temperatur auf 315—320° gestiegen war.

6. Chlorknallgas.

Dasselbe wurde aus 30 % Salzsäure, welche vorher mit Chlor gesättigt worden war, elektrolytisch dargestellt, mit etwas Wasser gewaschen und längere Zeit durch das Erhitzungsgefäss strömen gelassen, bis die Flüssigkeiten kein Chlor mehr aufnahmen und das ausströmende Gas von Kalilauge zur Hälfte absorbiert wurde. Das Erhitzungsgefäss war geschwärzt, und die ganze Operation wurde in einem verdunkelten

Raum vorgenommen. Nachdem die Zusammensetzung des Gases konstant geworden, wurde zunächst im Schwefeldampf (448°) erhitzt, wobei Explosion eintrat. Es wurde nun in ähnlicher Weise, wie beim Schwefelwasserstoff beschrieben, die Erhitzung in einem Sandbad vorgenommen — zur Anwendung eines Ölbades erschien die Temperatur zu hoch — unter Benutzung eines mit Stickstoff gefüllten, bis 460° reichenden Quecksilberthermometers, welches vorher durch Erhitzen im Schwefeldampf kontrolliert worden war. Die Explosion erfolgte in mehreren Versuchen zwischen 430° und 440°, wobei meistens eine Zertrümmerung des Erhitzungsgefässes oder der Waschflasche stattfand, da wegen der aggressiven Eigenschaften des Chlors ein sehr dickwandiger Kautschukschlauch als Verbindung zwischen Waschflasche und Erhitzungsgefäss verwendet wurde, und ausserdem die Verbindung so hergestellt war, dass die Glasröhren dicht aneinander stiessen. Bei den übrigen untersuchten Gasgemischen blieben, wie schon erwähnt, die Gefässe meist unversehrt, und nur der dünne Kautschukschlauch wurde bei der Explosion zersprengt.

7. Wasserstoffknallgas.

Schliesslich wurden noch die schon in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Versuche mit Wasserstoffknallgas noch einmal wiederholt, da bei den damals verwendeten engen Kapillaren sich die Explosion oft nicht bis in das Waschgefäss fortpflanzte und daher nicht mit der gleichen Sicherheit wie bei den eben beschriebenen Versuchen beobachtet werden konnte.

Das aus heissem, angesäuertem Wasser elektrolytisch entwickelte Knallgas wurde in der beschriebenen Weise in Chlorzink und Bromzink erhitzt, und es erfolgte nur in der ersteren Erhitzungsflüssigkeit eine Explosion. Somit liegt in Übereinstimmung mit unsern frühern Versuchen die Explosionstemperatur des langsam strömenden Wasserstoffknallgases zwischen 650° und 730°. Ein einziges Mal unter sehr vielen Versuchen trat schon im kochenden Bromzink eine Explosion ein, welche wir aber trotz oftmaliger Wiederholung des Versuches nie wieder hervorrufen konnten. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die Entzündungstemperaturen bei Gasgemischen keine absoluten sind, sondern von äussern Umständen, z. B. Beschaffenheit der Glasoberfläche, abhängen. Dass bei der Anwendung eines andern Gefässmateriales (Silber) die Verbrennungserscheinungen des Knallgases völlig modifiziert werden, haben schon früher V. Meyer und Askenasy[1]) nachgewiesen.

[1]) Ann. d. Chem. **269**, 49.

Es sei noch besonders betont, dass bei allen bisher beschriebenen Versuchen nicht zu enge Kapillaren (ca. 0·5 mm) angewendet wurden; nur dann sind die Explosionserscheinungen in allen Fällen deutlich und unzweifelhaft erkennbar.

B. Versuche in verschlossenen Gefässen.

Wie schon erwähnt, hatte sich aus den Versuchen von V. Meyer, Krause und Askenasy ergeben, dass die Entflammungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenen Gefässen eine wesentlich niedrigere ist, als im freiströmenden Zustande. Um diese Erscheinung näher zu prüfen, haben wir mit allen vorher erwähnten Gasgemischen noch ähnliche Erhitzungsversuche in verschlossenen Gefässen angestellt. Wir wählten hierzu Glaskugeln von ungefähr 35 mm Durchmesser, welche mit einem etwa 25 cm langen und 2 mm weiten Stiel versehen waren, durch welchen mittelst einer bis zum Boden der Kugel eingeführten Kapillarröhre das zu untersuchende Gasgemisch eingeleitet werden konnte. Zur Füllung wurde längere Zeit der Gasstrom durchgeleitet und die Kugeln dann, nachdem alle Luft verdrängt war, verschlossen. Bei den ersten Versuchen wurde die stielartige Glasröhre zu diesem Zweck einfach zugeschmolzen, was ohne Gefahr einer Explosion geschehen kann, wenn man durch eine bis zu der zu erhitzenden Stelle reichende Kapillare etwas Luft einsaugt und dann sofort in einer Gebläseflamme abschmilzt. Um jedoch die Beimengung dieser, wenn auch geringen, Luftmenge zu vermeiden, verwendeten wir bei den spätern Versuchen einen Verschluss mittelst eines Stückchen Kautschukschlauch und Glasstab. Derselbe muss noch mit einem Streifen Leinwand umwickelt und das Ganze mit Bindfaden festgeschnürt werden, da sich sonst der Schlauch beim Erhitzen aufbläst und platzt. Die so vorgerichteten Glaskugeln wurden dann in die betreffende, vorher zum Kochen erhitzte Heizflüssigkeit, oder in ein erhitztes Ölbad rasch eingeführt, da nur bei raschem Erhitzen eine wirkliche Explosion erfolgt, während beim allmählichen Anwärmen bei den meisten Gasgemischen nur eine langsame, stille Vereinigung erfolgt.

1. Methan.

Das Gasgemisch explodierte beim raschen Erhitzen im kochenden Bromzink, wobei zuweilen die Glaskugel zerschmettert, zuweilen nur der Kautschukverschluss abgeschleudert wurde. Beim raschen Erhitzen im Zinnchlorür trat weder eine Explosion ein, noch zeigte das Gas eine

erhebliche Volumverminderung, als die Kugeln nach dem Erkalten unter Natronlauge geöffnet wurden. Die Explosion erfolgte also zwischen 606° und 650°, somit bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur als im freiströmenden Zustande.

2. Äthan.

Das mit Sauerstoff gemischte Gas explodierte sehr heftig im kochenden Zinnchlorür, noch nicht im Schwefelphosphordampf, also zwischen 518° und 606°.

3. Äthylen.

Dasselbe verhielt sich ebenso wie Äthan, im kochenden Zinnchlorür trat Explosion ein, nicht aber im Schwefelphosphordampf, und liegt also auch hier die Explosionstemperatur zwischen 518° und 606°.

4. Kohlenoxyd.

Das Gemisch von Kohlenoxyd mit Sauerstoff explodierte beim Eintauchen der Kugeln in kochendes Chlorzink, doch gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, dasselbe im kochenden Bromzink zur Entzündung zu bringen. Beim Erhitzen in letzterem trat nur bisweilen eine teilweise stille Vereinigung zu Kohlendioxyd ein, was durch Öffnen der erkalteten Kugeln unter Natronlauge konstatiert werden konnte. Es war also hier keine Herabdrückung der Entflammungstemperatur beim Erhitzen im geschlossenen Gefässe, gegenüber dem Verhalten des frei strömenden Gases, zu konstatieren, wie dies bei den andern, von uns untersuchten Gasgemischen der Fall war. Jedoch ist anzunehmen, dass eine solche trotzdem besteht und durch Anwendung einer geeigneten Heizflüssigkeit, welche die Erzielung einer konstanten, zwischen 650° und 730° liegenden Temperatur gestattet — an welcher es aber bislang noch mangelt — ermittelt werden könnte.

5. Schwefelwasserstoff.

Um die hier schon bei niederer Temperatur eintretende und deshalb weniger leicht zu beobachtende Explosion sicher zu erkennen, wurden statt der früher beschriebenen Glaskugeln Doppelkugeln verwendet, welche miteinander durch eine etwa 4 mm weite Glasröhre verbunden waren, und von denen die untere in ein vorher erhitztes Ölbad getaucht wurde, während die zweite aus der Flüssigkeit herausragte, so dass bei der Explosion darin eine Feuererscheinung wahrgenommen werden konnte. Die Entzündung erfolgte unter Knall regelmässig bei einer Temperatur von 250—270°, wobei in der obern Kugel eine blaue Flamme sichtbar wurde.

6. Chlorknallgas.

Das in der früher angegebenen Weise elektrolytisch entwickelte Chlorknallgas zeigte beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen ein sehr wenig regelmässiges Verhalten. Die zuerst verwendeten einfachen Kugeln, welche, um das Licht abzuhalten, berusst wurden, explodierten teilweise schon bei 240°, zum Teil aber erst bei 270° oder 280°; manche explodierten jedoch überhaupt nicht. Wurde dann die Temperatur bis 360° gesteigert, so erfolgte auch dann keine Explosion mehr, vielmehr zeigten die Kugeln nach dem Abkühlen und Öffnen unter Wasser eine teilweise Vereinigung zu Salzsäuregas. In einem Fall blieb das Gas bei 350° im wesentlichen unverändert. Ein sehr eigentümliches Verhalten zeigte sich beim Erhitzen des Gases in den beschriebenen Doppelkugeln; es war in vielen Versuchen nicht möglich, dieselben selbst durch Eintauchen in ein auf 350° erhitztes Bad zur Explosion zu bringen, und diese trat auch nicht ein, wenn die untere Kugel, welche sich im Bad befunden hatte, in eine Bunsensche Flamme gehalten wurde. Es hatte offenbar dadurch, dass nicht die ganze Gasmasse der Erhitzung ausgesetzt gewesen, eine stille Vereinigung stattgefunden, welche sich jedoch nur auf die untere Kugel erstreckte, während die obere noch unverändertes Chlorknallgas enthielt, und beim Einführen in eine Flamme sofort explodierte.

Es liess sich somit für das in geschlossenen Gefässen erhitzte Chlorknallgas keine sichere Explosionstemperatur feststellen, doch liegt dieselbe nach der Mehrzahl der Versuche zwischen 240° und 270°.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich demnach, dass bei sämtlichen untersuchten Gasgemischen, mit Ausnahme des Kohlenoxyds, die Entzündung bei einer viel niedrigeren Temperatur eintritt, wenn dieselben in geschlossenen Gefässen erhitzt werden, als beim langsamen, freien Strömen durch ein Glasgefäss.

In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

	Explosionstemperaturen:		in geschlossenen Gefässen
		bei freiem Strömen	
Wasserstoff	gemischt mit der äquivalenten Menge Sauerstoff	650—730°	530—606°[1])
Methan		650—730°	606—650°
Äthan		606—650°	530—606°
Äthylen		606—650°	530—606°
Kohlenoxyd		650—730°	650—730°
Schwefelwasserstoff		315—320°	250—270°
Chlorknallgas		430—440°	240—270°

[1]) Krause und V. Meyer, Liebigs Ann. **264**, 85.

Da die Vermutung nahe lag, dass dieses verschiedene Verhalten der Gasgemische in verschlossenen Gefässen und im strömenden Zustande durch den erhöhten Druck, unter welchem sich die Gase im ersteren Falle befinden, bedingt sein könne, stellten wir noch eine Reihe von Versuchen an, welche diese Annahme prüfen sollten. Sie ergaben indessen, dass dieselbe nicht zutreffend ist.

Da sich, wie oben dargethan, Wasserstoffknallgas im kochenden Zinnchlorür nur in verschlossenen Gefässen entzündet, im strömenden Zustande jedoch nicht, so durfte, wenn nur der Druck diese Verschiedenheit bedingte, auch keine Entzündung stattfinden, wenn das Gasgemisch in offenen Kugeln erhitzt wurde, in denen es sich beim Erhitzen frei ausdehnen konnte und sich also unter denselben Druckverhältnissen befand, wie bei unsern Versuchen im frei strömenden Zustande. Diese Voraussetzung erwies sich jedoch als nicht richtig; die in der früher beschriebenen Weise mit Knallgas gefüllten, jedoch oben offenen Kugeln explodierten regelmässig beim Eintauchen in lebhaft kochendes Zinnchlorür (606°), während doch Knallgas beim langsamen Durchströmen eines Glasgefässes erst oberhalb 650° explodiert.

Ein zweiter Versuch, welcher die oben erwähnte Annahme noch deutlicher darthun sollte, erwies sich leider als unausführbar. Bei demselben wurde von folgender Erwägung ausgegangen: War die Ursache für die Nichtentzündung des frei strömenden Knallgases bei 606° in der durch die Erhitzung hervorgerufenen Verdünnung desselben zu suchen, so musste Knallgas von der gleichen, aber durch die Luftpumpe bewirkten Verdünnung auch in einer zugeschmolzenen Kugel bei 606° nicht explodieren.

Ein derartiger Versuch war aber, wie schon erwähnt, (wenigstens in Glasgefässen) nicht ausführbar, da die mit Knallgas in der Kälte gefüllten und dann unmittelbar vor dem Zuschmelzen[1]) mit der Luftpumpe bis auf 236 mm Quecksilberdruck evakuierten Kugeln sofort beim Eintauchen in das kochende Zinnchlorür infolge des Vakuums zusammengedrückt wurden, und also der Eintritt oder Nichteintritt einer Explosion nicht konstatiert werden konnte.

Allein schon die Versuche mit den offenen Kugeln genügen, um die Annahme, dass die grössere Dichtigkeit allein die Herabdrückung der Entzündungstemperatur bedinge, als nicht stichhaltig zu bezeichnen. Die Ursache der Erscheinung wird vielmehr lediglich auf ein verschie-

[1]) Um das Zuschmelzen zu ermöglichen, wurden — nach dem Vorgange von V. Meyer, Krause und Askenasy — Kapillaren von 0·3 mm lichter Weite verwendet.

denes Verhalten, welches ruhende und strömende Gase zeigen, zurückzuführen sein.

Dass das strömende Gas nicht rasch genug die Temperatur des umgebenden Bades annehme, hielten wir nicht für wahrscheinlich, da dasselbe bei unsern Versuchen stets sehr langsam durch den Erhitzungsapparat geleitet wurde.

Wir haben indess diese Annahme durch eine besondere Versuchsreihe geprüft. Ein Gefäss, wie wir es bei den Explosionsversuchen anwandten, wurde in einem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach längerem Verweilen darin wurde sein Luftinhalt mittelst luftfreiem Salzsäuregas verdrängt und in einem Messrohr über Wasser aufgefangen. Hierauf wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass ein Luftstrom im selben, langsamen Tempo wie bei unsern Explosionsversuchen durch das Gefäss geleitet, der Luftinhalt dann plötzlich mit Salzsäuregas verdrängt und über Wasser gemessen wurde. Die erhaltenen Luftmengen waren in je 4 Versuchen im Mittel:

ruhende Luft:	strömende Luft:
7·95 cc	8·0 cc

Demnach hatte die ruhende Luft die gleiche Temperatur wie die strömende angenommen.

Wir glauben daher, dass das verschiedene Verhalten der ruhenden und strömenden Gasgemische nicht auf ungleiche Erhitzung zurückzuführen ist; wahrscheinlich beruht dasselbe auf Bildung von Wirbeln, welche sich in ruhenden und strömenden Gasen verschiedenartig fortpflanzen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl.

Von

J. P. Kuenen[1]).

(Mit 4 Textfiguren.)

Die nachstehende Arbeit wurde durch die van der Waalssche Molekulartheorie eines Gemenges zweier Stoffe (Diese Ztschr. **5**, 133. 1890) veranlasst. Bekanntlich konstruierte van der Waals mit Hilfe seiner Zustandsgleichung für ein Gemenge die Fläche der freien Energie ψ und leitete aus deren Form die Gesetze der Koexistenz von zwei oder drei Phasen (Kondensationserscheinungen) ab. Es schien erwünscht, für zwei Stoffe die wirkliche Form der ψ-Fläche zu bestimmen und mit Rücksicht darauf die Kondensationserscheinungen messend zu verfolgen. Der erste Teil dieser Aufgabe erforderte die Bestimmung einer Reihe von Isothermen für mehrere Gemische zweier Stoffe und die Berechnung der konstanten Grössen, welche in der Zustandsgleichung vorkommen. Die sich hierauf beziehenden Arbeiten von Andrews[2]), Ramsay und Young[3]), und Blümcke[4]) sind für die Konstruktion der ψ-Fläche ganz ungenügend und die Durchführung einer derartigen ausgedehnteren Arbeit war also nicht überflüssig. Der zweite Teil (Kondensation) nimmt bei Mischungen eine hervorragende Stelle ein und ist viel umfassender als bei einem einheitlichen Stoffe. Während der Beobachtungen ergab sich bald die Unmöglichkeit, diesen Teil als Unterabteilung der Isothermenbestimmungen aufzufassen, da nicht nur die Bestimmung der kleinen Flüssichkeitsvolumina in dem angewandten Apparate zu ungenau gewesen wäre, sondern ausserdem jene zur Berechnung von Dichtigkeit $\left(\frac{1}{v}\right)$ und

---

[1]) Auszug aus seiner Inauguraldissertation (Leiden 1892) und aus den Sitzungsberichten der königl. Akademie der Wissensch. zu Amsterdam (25. Juni 1892) mitgeteilt vom Verfasser. Die vollständige Abhandlung wird in kurzem in den Arch. Néerl. **26**, 354 veröffentlicht.

[2]) Phil. Trans. **178**, 45. 1887. [3]) Journ. Chem. Soc. **51**, 755. 1887.

[4]) Wied. Ann. **36**, 911. 1889.

Zusammensetzung (x) der beiden Phasen nicht ausreichend wären. Der Versuch, diese Lücke durch Ableitung der Brechungsexponenten[1]) aus der Form und Breite der Brennlinien in der Proberöhre auszufüllen, wurde bald wegen der Unsicherheit der Resultate aufgegeben. So wurde beschlossen sich vorläufig auf die qualitative Untersuchung der Kondensation zu beschränken.

Die Komponenten meiner Gemenge waren Kohlensäure und Chlormethyl. Die beiden Stoffe kommen in den bekannten starkwandigen Cylindern im Handel vor und wurden vor dem Gebrauche durch Destillation bei niederer Temperatur von fremden Beimischungen befreit; zur Ermöglichung eines Urteils über das angewandte Verfahren möge erwähnt werden, dass die in Natron unlösliche Beimischung in der gereinigten Kohlensäure bei den ersten Beobachtungen etwa 0·002, später sogar nur 0·00072 betrug.

Zur Mischung der Gase wurde ein spezieller Apparat angefertigt, der aus zwei weiten Gefässen bestand; in das eine derselben konnten die Gase unter verschiedenem Drucke aufgefangen und dann nacheinander in das andere hineingelassen werden, wo sie allmählich ein homogenes Gemisch bildeten. Die Verbindungen von Entwicklungsapparat Mischapparat und Proberöhre waren anfänglich schon grossenteils, später ganz von Glas, so dass der ganze Raum bis auf eine Spannung von Bruchteilen eines Millimeters durch eine Quecksilberluftpumpe evakuiert werden konnte.

Die Beobachtungen geschahen mit einem Ducretetschen Kompressionsapparate[2]) in nach Umständen abgeänderter Form. Die konstanten Temperaturen wurden erhalten mit einem Flüssigkeitsbade (Glycerin, Wasser), das von Dampf unter verschiedenem Drucke siedender Flüssigkeiten erwärmt wurde. Der Druck der Gase wurde an einem Luftmanometer gemessen, dessen Ablesungen mit Hilfe der Amagatschen[3]) Zahlen auf Atmosphären reduziert wurden.

Das Chlormethyl zeigte die gewöhnlichen Erscheinungen eines einheitlichen Stoffes, die Gemische dagegen zeigten viele Unregelmässigkeiten (wechselnde Kondensationspunkte, Änderungen des kritischen Punktes u. s. w.), die anfänglich lange unaufgeklärt blieben, endlich aber

[1]) Schon Winkelmann (Wied. Ann. **39**, 1. 1890) machte in einem ähnlichen Falle von Brechungsexponenten Gebrauch.

[2]) Cailletet, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **15**, 138ff. 1878.

[3]) Compt. rend. **99**, 1017. 1153. 1884.

ganz auf Verzögerungserscheinungen zurückgeführt werden konnten: diese Verzögerung, die Folge einer sehr langsamen Diffusion sogar im Gasezustande, macht die Isothermenbestimmungen sehr langwierig und unsicher[1]).

Um mich so gut wie möglich der Homogeneität des Gemenges zu versichern, wurde in der Cailletetröhre ein eisernes Rührstäbchen angebracht, das mit einem um die Röhre und in dem Flüssigkeitsbade auf und ab schiebbaren Elektromagnete bewegt werden konnte. Im Ruhestande stützt es sich auf einer Verengung, welche in dem kapillaren Teil der Cailletetröhre angebracht ist.

Die Wirkung des Rührstäbchens war überraschend gross: eine Flüssigkeitsmenge, welche bei Temperatursteigerung auf dem Quecksilbermeniskus zurückgeblieben ist und fast unmerklich langsam durch allmähliche Diffusion abnimmt, verschwindet in wenigen Augenblicken, sobald das Rührstäbchen in Thätigkeit gesetzt wird. Wenn die Flüssigkeit verschwunden ist, braucht das Gemisch noch nicht homogen zu sein. Auch dann trägt die Bewegung des Stäbchens wieder viel zur Homogeneität bei, wie u. a. hervorgeht aus dem regelmässigen und schnellen Heransteigen des Anfangsdruckes bis zu einem Maximum bei jeder erneuten Kondensation. Je besser die Homogeneität erreicht ist, desto höher ist der Druck bei demselben Volumen. So wurden beim ersten Gemische ($^1/_4$ Kohlensäure) vor und nach wiederholtem Rühren, wobei der Kondensationspunkt bei 70° von 21·17 Atm. (Vol. = 0·04710) bis 23·58 Atm. (Vol. = 0·04080) anstieg, folgende Drucke bei übereinstimmenden Voluminis abgelesen:

Vol.	Vor	Nach
0·06288	17·00	17·04
0·05988	17·67	17·71
0·05616	18·60	18·64
0·04932	20·64	20·69

Die definitiven Beobachtungen wurden angestellt, nachdem die Homogeneität möglichst gut gesichert war.

Die Ableitung einer Zustandsgleichung für das Chlormethyl und die Gemenge war eine schwierige Sache, da schon beim Chlormethyl die van der Waalssche Gleichung sich als ungenügend erwies und daher von den einfachen Beziehungen, welche zwischen den in jener Gleichung vorkommenden Konstanten bestehen sollen, kein Gebrauch gemacht werden konnte. Mit der Clausiusschen Gleichung gelang es, die Iso-

[1]) Andrews, l. c. S. 55.

thermen des Chlormethyls und eines der Gemische zu beschreiben, während die beiden anderen Gemische eine etwas andere Abhängigkeit der Attraktionskonstante von der Temperatur erforderten. In untenstehender Tabelle findet man also ausser den Näherungswerten von c für diese zwei Gemische die Werte, welche der Attraktionskonstante bei den verschiedenen Temperaturen zukommt. Die Werte der Konstanten für Kohlensäure sind die Sarrauschen[1]) auf meine Einheit des Volumens nämlich das Volumen bei 0° und einer Atmosphäre reduziert. Das Verhältnis dieser Einheit zur Sarrauschen (dem theoretischen Volumen bei 0° und einer Atmosphäre) wurde auf etwa 1·0043 bestimmt[2]).

	c	β	α	R
Chlormethyl	6·555	0·00160	0·00140	0·003745
Erstes Gemisch $^1/_4\ CO_2$	(4·94)	0·00138	0·00110	0·003738
Zweites „ $^1/_2\ CO_2$	4·020	0·00163	0·00098	0·003721
Drittes „ $^3/_4\ CO_2$	(2·86)	0·00117	0·00085	0·003705
Kohlensäure	2·110	0·00095	0·00087	0·003679

Erstes Gemisch		Drittes Gemisch	
Temp.	a	Temp.	a
55°	0·01614	21·75°	0·00986
70°	0·01516	35°	0·00935
85°	0·01426	55°	0·00878
100°	0·01345	70°	0·00840
115°	0·01285	100°	0·00768
130°	0·01224	130°	0·00705
145°	0·01166		
160°	0·01128		

Da einfache Beziehungen zwischen den Konstanten nicht bestehen und diese deshalb ziemlich willkürlich gewählt werden konnten, sollen die abgeleiteten Zustandsgleichungen als rein empirische Gleichungen betrachtet werden, welche die Isothermen ziemlich gut darstellen: nur für die kleineren Flüssigkeitsvolumina versagen sie.

Mit Hilfe dieser Formeln wurden einige Abweichungen vom Daltonschen Mischungsgesetze für Gase berechnet, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind; bei den unterstrichenen Werten wurden Punkte auf dem theoretischen Teile der Isothermen benutzt. Die Zahlen für Kohlensäure sind berechnet mit den Konstanten von Clausius[3]) und wurden nachher auf Atmosphären reduziert.

[1]) Compt. rend. **94**, 718. 1882.
[2]) Näheres üb. die Konstanten in der Originalarbeit. S. a. Arch. Néerl. **26**, 354.
[3]) Wied. Ann. **9**, 337. 1880.

$\Delta = (p_1 + p_2) - p$

Vol.	Misch.	Temp. 160°		130°		100°		70°	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ	p	Δ
0·015	1/4	74·43	5·9	62·8	6·8	50·0	8·9[5]	35·7	11·7
	1/2	81·14	9·1	71·3	9·9	60·0	11·9	48·8	13·2
	3/4		—	78·5	7·4	68·3	8·8	57·7	10·4
0·030	1/4	44·5	1·6	39·7	2·0	34·5	2·6	28·93	3·35
	1/2	46·2	2·9	41·8	3·2	37·0	3·7	32·31	4·10
	3/4		—	43·9	2·1	39·5	2·5	34·94	2·96
0·045	1/4	31·58	0·78	28·59	0·96	25·46	1·22	22·13	1·55
	1/2	32·30	1·38	29·50	1·52	26·55	1·78	23·62	1·95
	3/4		—	30·50	0·93	27·69	1·16	24·83	1·36
0·060	1/4	24·46	0·46	22·30	0·56	20·06	0·70	17·72	0·90
	1/2	24·83	0·81	22·79	0·89	20·66	1·04	18·55	1·14
	3/4		—	23·35	0·55	21·30	0·66	19·23	0·78

In nachstehender Tabelle finden sich die berechneten Druckänderungen durch Mischung der Gase bei konstantem Volumen, welche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen als Druckzunahmen berechnet wurden.

Atmosph.	Misch.	Temp. 160°	130°	100°	70°
10	1/4	10·06	10·07	10·08	10·08
	1/2	10·04	10·05	10·07	10·10
	3/4	—	10·06	10·07	10·09
30	1/4	30·67	30·85	31·20	—
	1/2	30·56	30·81	31·25	—
	3/4	—	30·78	31·06	—
50	1/4	52·4	54·4	—	—
	1/2	52·1	54·3	—	—
	3/4	—	53·1	—	—

Zum Schlusse können die Formeln in ähnlicher Weise wie von van der Waals zur Berechnung der ψ-Linien benutzt werden. Da sich aber keine einfachen Beziehungen zwischen den Konstanten bei den verschiedenen Gemischen ergeben haben, kann eine genaue Konstruktion der ψ-Fläche vorläufig nicht ausgeführt werden. Bei der Besprechung der Kondensationserscheinungen soll daher nur die ungefähre Form, welche der ψ-Fläche nach van der Waals zukommt, im Auge behalten werden.

Die beobachteten kritischen Temperaturen weichen beträchtlich von der nach Pawlewskis Gesetz berechneten ab: aus der van der Waalsschen Theorie ergiebt sich ein derartiges Gesetz nicht.

	Beobachtet	Berechnet
Chlormethyl	143·0	143·0
$^1/_4$	123·0	117·8
$^1/_2$	97·1	90·9
$^3/_4$	65·4	62·0
$^8/_9$	46·0	45·1
Kohlensäure	31·0	31·0

Während der Beobachtungen ergab sich allmählich der grosse Einfluss, welcher der schon oben besprochenen Verzögerung bei der Kondensation zukommt. (Diese Verzögerung soll allerdings nicht mit der thermodynamischen, von Blümcke[1]) in diesem Falle beobachteten Verzögerung verwechselt werden, welche die Entstehung der ersten Menge einer neuen Phase verhindert.) Wenn nicht gerührt wird, bildet die pv-Kurve während der Kondensation, besonders bei hoher Temperatur, eine fast kontinuierliche Fortsetzung des dem gasförmigen Gemische angehörigen Teiles[2]); sobald jedoch das Rührstäbchen benutzt wird, wodurch das Gleichgewicht in wenigen Augenblicken hervorgerufen wird, ändert sich die Kurvenform merklich, wodurch die auch von der van der Waalsschen Theorie beim Übergang von der ψ-Fläche auf die Regelfläch geforderte Diskontinuität deutlich hervortritt.

Was die weitere Kompression geben muss, ist gleichfalls aus der Betrachtung der ψ-Fläche abzuleiten. (Wir schliessen den Fall aus, dass die Binodalkurve der ersten Falte aus getrennten Teilen besteht.) Bei Temperaturen unterhalb der niedrigsten der beiden kritischen Tem-

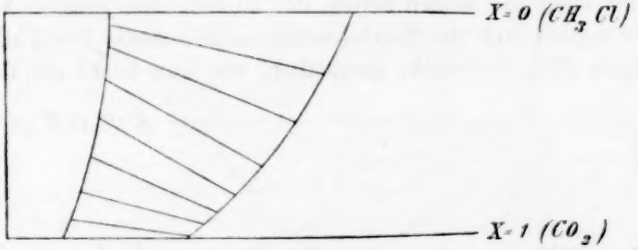


Fig. 1.

peraturen der Komponente (hier also unterhalb 31°) muss die Kondensation den normalen Verlauf haben, d. h. wird die Menge der dichteren Phase bei Volumverminderung stetig zunehmen, bis das Gemenge wieder homogen geworden ist. Das Verhältnis der beiden Teile der Erzeugenden der Regelfläche giebt bekanntlich gleichzeitig das der beiden

[1]) Wied. Ann. **36**, 913 ff. 1889.

[2]) Blümcke, Wied. Ann. **36**, 916. 1889. — Ramsay and Young l. c. 773.

koëxistierenden Phasen an[1]). (Fig. 1. Die Binodalkurve ist, wie bei van der Waals, diese Zeitschr. **5**, 173. 1890, auf die xv-Fläche projektiert.)

Bei Temperaturen zwischen den beiden kritischen Temperaturen kommt der Faltenpunkt der ersten Falte auf der ψ-Fläche zum Vorschein. Nur dann wird die Kondensation (wenn diese stattfindet) auch hier für alle Gemische normal bleiben, wenn der Faltenpunkt P die in

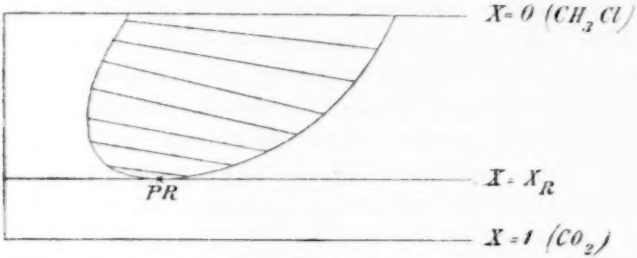


Fig. 2.

der Fig. 2 mit PR bezeichnete Stelle einnimmt, d. h. die Stelle, wo die parallel der ψv-Ebene beschriebene Ebene die Binodalkurve berührt. Diesen Punkt R, wo das zutrifft, wollen wir den kritischen Berührungspunkt nennen. Dieser Punkt fällt also da mit dem Faltenpunkt zusammen, und spielt daher, wie man leicht einsieht, für das Gemenge von der Zusammensetzung X_R die Rolle des kritischen Punktes bei einem einheitlichen Stoffe.

Wenn dagegen der Faltenpunkt, wie es gewöhnlich der Fall sein wird, nach einer der beiden Seiten, der kleinen oder grossen Volumina, abweicht, ändern sich die Kondensationserscheinungen beträchtlich. Im ersten Falle (Fig. 3) besteht namentlich, wie man leicht aus der Figur

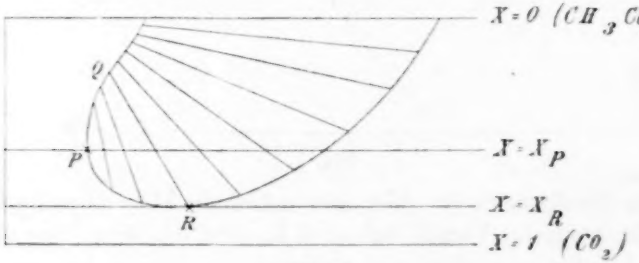


Fig. 3.

ableitet, für die Gemenge, deren Zusammensetzung zwischen X_R und X_P liegt, die Eigentümlichkeit, dass die Flüssigkeitsmenge bei der Kompres-

[1]) van der Waals, Diese Ztschr. **5**, 151 ff. 1890.

sion anfänglich zunimmt, ein Maximum erreicht, und dann wieder bis zum Verschwinden abnimmt. Diese Kondensation nenne ich Retrograde Kondensation. Für die Gemenge $X < X_P$ ist die Kondensation normal, die Gemenge $X > X_R$ bleiben homogen.

Im zweiten Falle (Fig. 4) würde für $X_R > X > X_P$ bei der Kompression anstatt Flüssigkeit eine kleine Menge einer zweiten Dampfphase

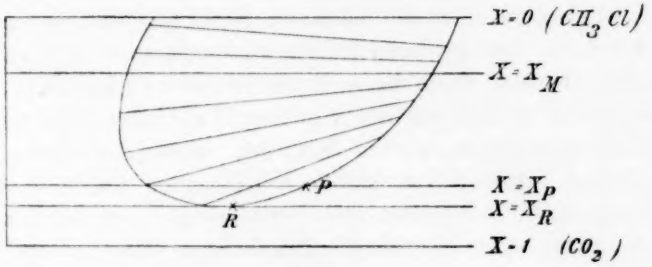


Fig. 4.

entstehen, die, wie oben die Flüssigkeit, ein Maximum erreichen und dann wieder verschwinden würde, während die andere Dampfphase beim Durchgang durch den Punkt R in eine Flüssigkeitsphase übergeht. Diese Erscheinung würde gelegentlich Retrograde Kondensation der zweiten Art genannt werden können. Wiewohl der erste Fall bisher ohne Ausnahme wahrgenommen ist (s. unten), so scheint sich jedoch die Unmöglichkeit des zweiten Falles aus keiner Überlegung a priori zu ergeben. Auf den Verlauf der Erzeugenden der Regelfläche in diesem Falle wird an dieser Stelle nicht eingegangen; nur sei darauf hingewiesen, dass in dem Fig. 4 gezeichneten Falle die Mischung $X = X_M$ ein Maximum der Dampfspannung zeigt[1]).

Beschränken wir uns jetzt auf den ersteren Fall (Fig. 3). Aus dem oben Gesagten schliessen wir, dass die Art der Kondensation bei einem bestimmten Gemenge sich folgender Weise mit der Temperatur ändern wird: oberhalb einer gewissen Temperatur (Temperatur des kritischen Berührungspunktes) ist Trennung in zwei Phasen unmöglich, unterhalb einer niedereren Temperatur (Temperatur des Faltenpunktes) ist die Kondensation normal, zwischen den genannten Temperaturen tritt retrograde Kondensation auf. Was den Unterschied der Zusammensetzung und Dichte der beiden Phasen anbetrifft, so findet man leicht, dass derselbe in der Nähe der Faltenpunktstemperatur am kleinsten werden kann, und dass die möglichst kleine Differenz mit zunehmender Tempera-

[1]) Vgl. Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34. 219. 1881.

tur regelmässig steigt bis an die kritische Berührungspunktstemperatur, wo zwischen der kleinen Flüssigkeitsmenge und der Dampfphase ein ziemlich grosser Unterschied bestehen kann; ein flacher und nebelichter Meniskus ist deshalb da nicht zu erwarten. Die bekannten kritischen Eigenschaften eines einheitlichen Körpers finden sich also bei einem Gemenge gleichsam über zwei Punkte und Temperaturen verteilt. Bei der Faltenpunktstemperatur können die zwei koëxistierenden Phasen identisch werden, da sollen die bekannten Nebel und Schlieren zum Vorschein kommen. Die kritische Berührungstemperatur dagegen ist die Temperatur, oberhalb deren keine Kondensation möglich ist.

Die hier im grossen aus der van der Waalsschen Theorie vorhergesagten Erscheinungen werden von den bisherigen Beobachtungen nicht bestätigt. Anstatt retrograder Kondensation wurde eine andere Erscheinung, das Flachwerden und Verschwinden des Meniskus, beobachtet[1]). Die bisher gegebenen Erklärungen dieses Verschwindens sind entweder ganz unzureichend, oder wenigstens unvollständig[2].) Die Vergleichung der theoretischen Forderungen mit den Ergebnissen des Experiments giebt nun leicht als wahrscheinliche Ursache des Widerspruchs die Verzögerung an die Hand, die in diesem Falle die normale Erscheinung verdeckt. Wir können nämlich den Einfluss der Verzögerung am besten ausdrücken, indem wir annehmen, dass bei der Kompression anfänglich die beiden Phasen einzeln zusammengedrückt werden, sich, wo die Falten der ψ-Fläche es erfordern, trennen und dann allmählich durch Diffusion an der Trennungsfläche der Phasen vermischen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. In dem fraglichen Falle tritt die Eigentümlichkeit ein, dass die beiden koëxistierenden Phasen auf der Binodalkurve an der Seite der kleinen Volumina liegen, d. h. bei der Kompression einzeln im stabilen Gleichgewicht bleiben, eine partielle Trennung einer der beiden Phasen ist unmöglich, und nur die Diffusion an der Oberfläche kann daher den Gleichgewichtszustand herbeiführen. Wahrscheinlich entsteht dadurch ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden wenig verschiedenen Flüssigkeitsphasen ohne scharfe Begränzung, wie bei der gewöhnlichen Mischung zweier Gase. Diese Erklärung gilt offenbar nicht nur für die Temperaturen zwischen kritischer und Faltenpunktstemperatur, sondern auch für jene,

[1]) Cailletet, Compt. rend. **90**, 210. 1880. — van der Waals, Kontinuität etc. 143. 1881. — Andrews, Phil. Trans. **178**, 53. 1887.

[2]) Jamin, Compt. rend. **96**, 1448. 1883. — Cailletet et Colardeau, Compt. rend. **108**, 1285. 1889. — Duhem, Journ. de Phys. (2) **7**, 158. 1888. — van der Waals, Diese Zeitschr. **5**, 172. 1890.

welche nicht zu weit unterhalb der Faltenpunktstemperatur liegen. Bei diesen tritt dann Verschwinden des Meniskus für normale Kondensation an die Stelle. Jedenfalls unmöglich würde jedoch das Verschwinden des Meniskus sein für Gemische, deren x kleiner ist als die Zusammensetzung der mit der Phase R im Gleichgewicht befindlichen Phase Q.

Zur Prüfung der gegebenen Erklärung war ich auf das Rührstäbchen angewiesen. Wirklich ist es gelungen mit demselben die Folgerungen der Theorie zu bestätigen. Das Gemisch enthielt etwa $^2/_5$ Kohlensäure. (Die mit diesem Gemenge ausgeführten Isothermenbestimmungen sind noch nicht berechnet und konnten deshalb oben noch nicht mitgeteilt werden.) Ohne Rühren während der Kondensation zeigten sich die gewöhnlichen von Cailletet u. a.[1]) beschriebenen Erscheinungen: zwischen 100° und 107° ungefähr wurde Verschwinden des Meniskus beobachtet. Bei der Expansion zeigte sich das ausführlich von Andrews[2]) beschriebene Nebelchen und dann der anfangs sehr nebelichte Meniskus auf derselben Stelle, wo er zuvor verschwunden war. Je nachdem die Expansion schneller auf das Verschwinden des Meniskus bei der Kompression folgte und die Mischung also weniger weit fortgeschritten war, war auch das Nebelchen weniger verbreitet und in gewissen Fällen nicht mehr als ein horizontales Streifchen. Die Bewegung des Rührstäbchens änderte die Erscheinung vollständig; bis 102° war die Kondensation normal, wiewohl daselbst der Meniskus oben in der Röhre schon sehr verwaschen war, zwischen 102° und 106·5° fand retrograde Kondensation statt. Die Beobachtungen bei 105° mögen ein Bild dieser meines Wissens neuen Erscheinung geben.

Vol.	Vol. der Flüssigkeit	Druck
117·9	0	73·3
99·6	3·9	77·2
81·2	8·2	81·8
81·0	8·6	81·8
78·6	7·6	82·4
77·3	4·3	83·1
75·3	4·7	83·3
75·4	2·8	83·5
74·3	2·5	83·8
74·0	0	83·8

Die Volumeinheit ist hier eine willkürliche. Der Verlauf der Volumina und Drucke scheint ziemlich regelmässig, wenn man auf die grossen Schwierigkeiten der Beobachtungen Rücksicht nimmt. Die Pha-

[1]) l. l. c. c. [2]) l. c. 53f.

sen besonders bei den niederen Temperaturen sind fast identisch, so dass kleine Temperaturänderungen grosse Differenzen in den Volumenzahlen hervorrufen können, und die kleinsten Druckvermehrungen, die mit dem von mir angewandten Druckregulator erreicht werden konnten, waren oft schon gross genug, ein plötzliches nicht beabsichtigtes Verschwinden des Meniskus zu verursachen. Dann gelang es gewöhnlich den umgekehrten Verlauf der retrograden Kondensation deutlicher hervorzurufen. Bei der Expansion entsteht zunächst der Nebel, aber nun nicht, wie ohne Rühren, in einer beschränkten Stelle der Röhre, sondern durch die ganze Röhre, wie dies bei vollkommener Mischung natürlich der Fall sein soll. In diesem Nebel wird alsbald ein Meniskus sichtbar, der oberhalb 102° unten in der Röhre entsteht und allmählich steigt, unterhalb 102° dagegen, wo die Kondensation normal ist, oben in der Röhre. Die Bewegung des entstehenden Meniskus ist deshalb ein ausgezeichnetes Mittel zum Auffinden der Faltenpunktstemperatur. Der hinderliche kleine Unterschied zwischen den Phasen bei niederer Temperatur verschwindet, indem man sich der kritischen Temperatur nähert; die kleine Flüssigkeitsmenge, welche bei 106° entsteht und dann wieder verschwindet, hat einen stark gekrümmten Meniskus, der den zufälligen Beobachter gar nicht an die kritische Erscheinung erinnern würde.

Die mitgeteilten Beobachtungen bestätigen also nicht nur die theoretischen Schlüsse, sondern erklären zugleich die bisher wahrgenommenen Erscheinungen [1]).

Eine Koëxistenz dreier Phasen wurde bei den Gemischen bei den gewählten Temperaturen und Drucken nicht beobachtet. Mit Unrecht behauptet Wroblewski [2]), dass die Entstehung eines zweiten Meniskus, wie er ihn bei Luft bei niederer Temperatur und dem Cailletetschen Gemische wahrgenommen hat, einen notwendigen Bestandteil der besprochenen Erscheinung bildet, obwohl es sehr wahrscheinlich ist, dass eine grosse Abweichung des Faltenpunktes nach der Seite der kleinen Volumina schon auf das Entstehen einer zweiten Falte und damit auf die Möglichkeit einer dritten Phase hinweist [3]). Hierüber hoffe ich später berichten zu können.

---

[1]) Weiteres in der in kurzem erscheinenden Abhandlung in den Archives Néerl. 26, 354. [2]) U. a. Wied. Ann. 26, 134f. 1885.

[3]) van der Waals, Diese Zeitschr. 5, 172. 1890.

Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel.

Von

Alfred J. Wakeman.

(Mit 4 Textfiguren.)

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Bestimmungsmethode. — 3. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und der Grenzwert der Molekularleitfähigkeit der Substanzen in wässerig-alkoholischen Lösungen. — 4. a) Bestimmung der Molekular-Leitfähigkeit verschiedener Säuren in verschiedenen wässerig-alkoholischen Lösungen. b) Vergleich der Resultate. — 5. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren in wässerig-alkoholischen Lösungen. — 6. Schlussfolgerung.

1. Einleitung [1]).

Die wertvollen Untersuchungen von Arrhenius, Planck und van't Hoff [2]), welche vor ungefähr fünf Jahren publiziert worden sind, haben zuerst erkennen lassen, dass eine Analogie zwischen den Gesetzen über die Molekeln im Gaszustande und denen über die Molekeln in verdünnter Lösung besteht. Durch weitere Untersuchungen, die seit jener Zeit angestellt worden, sind diese Beziehungen bestätigt worden. Bei Anwendung der Gasgesetze auf gewisse Substanzen in verdünnter wässeriger Lösung dagegen schien ein Parallelismus zwischen beiden nicht zu existieren. Zum Beispiel zeigte sich der osmotische Druck der Salze bei genügender Verdünnung zweimal, selbst dreimal so gross, als er nach dem Avogadroschen Gesetze sein müsste. Gleichzeitig wurde gefunden, dass nur solche Substanzen Elektrolyte waren, die einen abweichenden osmotischen Druck zeigten. Diese Thatsachen mit anderen damit verwandten führten auf die Dissociationstheorie von Arrhenius, nach welcher ein Elektrolyt in Lösung als ganz oder teilweise in seine Ionen gespalten betrachtet wird. Von den Gesetzen über die Gase im dissociierten Zustande leitete Ostwald [3]) theoretisch eine Formel ab, welche die konstante Beziehung zwischen dem dissociierten und nichtdissociierten Teile der Molekel bei verschiedenen Verdünnungen aus-

[1]) Die nachstehend mitgeteilte Arbeit wurde im Sommer 1891 abgeschlossen; ihre Veröffentlichung hat sich aus äusseren Gründen verzögert.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 481. 577. 633. 1887.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 36. 1888.

drückt. Die Thatsache, dass die Leitfähigkeit eines Elektrolyts ein direktes Mass für den Dissociationsgrad nach dem Gesetz von Faraday ist, giebt uns die Möglichkeit, die Richtigkeit der Ostwaldschen Formel durch den Versuch zu prüfen. Ostwald untersuchte organische Säuren in wässeriger Lösung bei verschiedenen Verdünnungen, und fand eine bestimmte Beziehung zwischen dem dissociierten Teile und dem nichtdissociierten Teile einer Molekel bei wechselnden Verdünnungen von einem Gramm-Molekular-Gewicht in 8 Litern bis zu Verdünnungen von 1024 Litern. Die Konstante einer Säure wurde dann betrachtet als der Ausdruck ihrer relativen Affinität, und es wurde auch eine bemerkenswerte Übereinstimmung gefunden zwischen diesen Affinitätskonstanten und solchen, die nach anderen, auf der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten beruhenden Methoden erhalten werden. Hieraus folgte, dass die Reaktionen von der gegenseitigen Einwirkung der dissociierten Teile der Molekeln abhängen.

Alle die Untersuchungen über Leitfähigkeit der Elektrolyte mit Bezug auf die Frage der Dissociationstheorie sind in homogenem Lösungsmittel, nämlich Wasser, vorgenommen worden. Es erschien deshalb nicht uninteressant, das Verhalten von Elektrolyten in Bezug auf ihre Leitfähigkeit und damit zusammenhängende Fragen in nichthomogenem Lösungsmittel zu untersuchen, vielleicht, dass dadurch die so wohl begründete und allgemein anerkannte Dissociationstheorie weiter unterstützt würde.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Ostwald habe ich die Ausführung dieser Untersuchung unternommen.

2. Bestimmungs-Methode.

Als geeignetes Lösungsmittel, welches beim Gebrauche wenig experimentelle Schwierigkeiten bietet, wurde Wasser und Alkohol gewählt. Mischungen dieser beiden wurden in folgenden Stärken hergestellt, wobei der Alkoholgehalt in Volumprozenten angegeben ist: 50, 40, 30, 20 und 10%. Die in einer oder allen diesen verschiedenen wässerig-alkoholischen Lösungen untersuchten Säuren waren Essigsäure, Cyanessigsäure, Trichloressigsäure, Glykolsäure und *o*-Nitrobenzoësäure; alle, mit Ausnahme der ersten, ziemlich starke Säuren, wie aus ihrer Affinitätskonstante hervorgeht. Die Messungen ihrer Leitfähigkeit wurden mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke ausgeführt nach der Methode von Kohlrausch in der von Ostwald[1]) beschriebenen Form. Die Kon-

[1]) Abhandl. der kgl. sächs. Gesellsch. der Wissensch. **15**, Nr. 2, auch Diese Zeitschr. **3**, 170. 1889.

stante $K(=100k)$ war berechnet nach der Formel $\frac{m^2}{(1-m)v}=k$, welche die Beziehung zwischen dem dissociierten Teile (m) und dem nichtdissociierten Teile ($1-m$) der Molekel ausdrückt. m wird dargestellt durch das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, wobei μ_v die Molekular-Leitfähigkeit des Elektrolyts bei einem Volum v (Gramm-Molekulargewicht in Litern), und μ_∞ die Molekular-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung vorstellt.

3. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und der Grenzwert der Molekular-Leitfähigkeit der Substanzen in Wasser-Alkohol-Lösungen.

Da das Molekular-Leitvermögen eines Elektrolyts nicht allein vom Grade seiner Dissociation, sondern auch von der Wanderungsgeschwindigkeit seiner Ionen abhängt, so ist die nächste Frage, welche sich hierbei ergiebt: Welchen Einfluss übt Alkohol auf die Wanderung der Ionen aus?

Lenz[1]) hat bei seiner Untersuchung über Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen gefunden, dass die Überführungszahl für Jod in Jodkaliumlösungen weder durch die Konzentration, noch durch steigenden Alkoholgehalt beeinflusst wurde. Nach Lenz ist die Überführungszahl von Jod in Jodkaliumlösung 51, die von Kalium demnach 49. Hält man diesen Wert fest, so kann man indirekt die Geschwindigkeit anderer Ionen bestimmen, hierzu ist dann nur noch die Kenntnis der Molekular-Leitfähigkeit des entsprechenden Elektrolyts nötig. Um die Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und Chlor-Atome in Alkohol-Mischungen von der unten angegebenen Stärke zu bestimmen, wurden folgende Reihen von Versuchen angestellt:

Bestimmungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Kalium- und Chlor-Atome in alkoholischen Lösungen von verschiedenen Stärken:

Tabelle 1.

		KJ	Wand.-Geschw. der K-Atome	KCl	Wand.-Geschw. der Cl-Atome
% Alkohol	v	μ	$\frac{49}{100}\cdot\mu(KJ)$	μ	$(KCl-K)$
50	256	48·3	23·7	47·6	23·9
	512	48·6	23·8	48·3	24·5
	1024	48·8	23·9	48·6	24·7

[1]) Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. VII. Serie vol. **30**, 9. 1882.

Tabelle 2.

% Alkohol	v	KJ μ	Wand.-Geschw. der K-Atome $\frac{49}{100} \cdot \mu(KJ)$	KCl μ	Wand.-Geschw. der Cl-Atome $(KCl - K)$
40	256	55·1	27·0	54·0	27·0
	512	55·8	27·3	55·8	28·5
	1024	56·4	27·6	56·0	28·4

Tabelle 3.

30	256	64·6	31·7	64·0	32·3
	512	65·4	32·1	65·4	33·3
	1024	66·0	32·4	66·0	33·6

Tabelle 4.

20	256	78·8	38·6	78·5	39·9
	512	79·7	39·0	79·5	40·5
	1024	80·3	39·3	80·0	40·7

Tabelle 5.

10	256	100·4	49·1	100·7	51·6
	512	100·6	49·3	100·9	51·6
	1024	101·4	49·7	101·0	51·3
H^2O	∞	—	67·9	141·4	73·5

Bestimmungen des Grenzwertes der Molekular-Leitfähigkeit der Salzsäure und des Chlornatriums:

Tabelle 6.

% Alkohol	v	HCl μ	$NaCl$ μ
50	256	124·9	42·8
	512	125·2	43·6
	1024	126·5	44·8

Tabelle 7.

40	256	155·3	48·6
	512	156·9	49·5
	1024	157·5	50·3

Tabelle 8.

30	256	187·7	56·3
	512	189·8	57·4
	1024	190·0	58·2

Tabelle 9.

20	256	236·5	68·2
	512	237·8	69·6
	1024	238·0	69·8

Tabelle 10.

% Alkohol	v	HCl μ	$NaCl$ μ
10	256	292·8	86·3
	512	293·8	87·4
	1024	294·0	88·0

Grenzwerte: Tabelle 11.

% Alkohol	HCl	$NaCl$	KCl
50	126·5	44·8	48·6
40	157·5	50·3	56·0
30	190·0	58·2	66·0
20	238·0	69·8	80·1
10	294·0	88·0	101·0
H^2O	394·0	119·9	141·4

Aus diesen Ergebnissen wurde die Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und Natriumatome berechnet, gestützt auf die additive Eigenschaft der Elektrolyte, Elektrizität zu leiten, da die durchgeleitete Elektrizitätsmenge allein von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen abhängt.

Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen:

Tabelle 12.

% Alkohol	H	K	Na	Cl
50	101·8	23·9	20·1	24·7
40	128·1	27·6	21·9	28·4
30	156·4	32·4	24·6	33·6
20	197·3	39·3	29·1	40·7
10	242·7	49·7	36·7	51·3
H^2O[1])	320·5	67·9	45·5	73·5

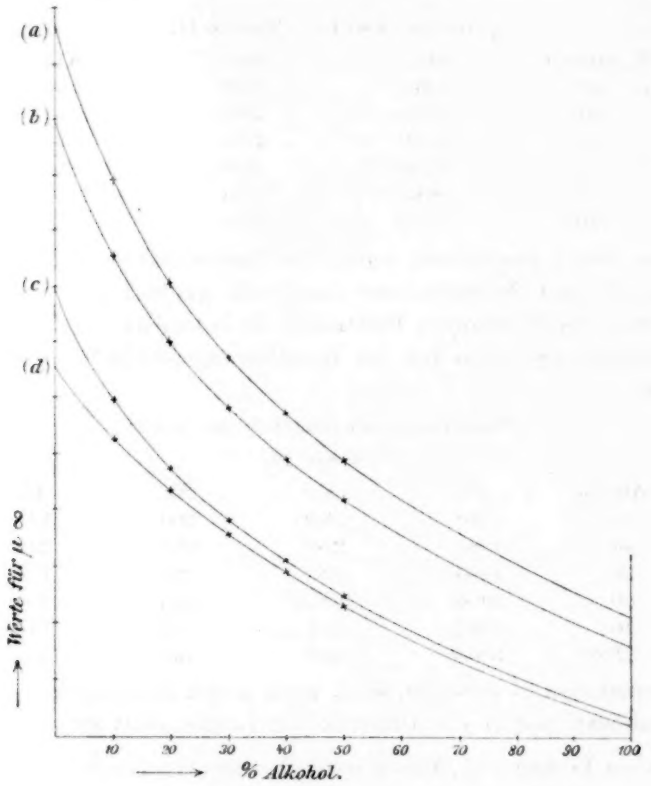
Bemerkenswert dabei ist, dass, wenn p den Prozentgehalt an Alkohol ausdrückt und Δ die Differenz der Leitfähigkeit zwischen der alkoholischen Lösung und Wasser darstellt, dann der Ausdruck $\frac{\Delta}{p(100-p)}$ = konstant annähernd für die verschiedenen Ionen gilt, wie das folgende Tabelle veranschaulicht:

Tabelle 13.

	$\frac{\Delta}{p(100-p)}$	$\frac{\Delta}{p(100-p)}$	$\frac{\Delta}{p(100-p)}$	$\frac{\Delta}{p(100-p)}$
% Alkohol	H	K	Na	Cl
50	0·087	0·018	0·0101	0·019
40	0·080	0·017	0·0098	0·019
30	0·078	0·017	0·0099	0·019
20	0·077	0·018	0·0102	0·020
10	0·086	0·020	0·0098	0·025

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 842 1888.

Hierauf wurde der Wert der Molekular-Leitfähigkeit der Natriumsalze der untersuchten Säuren bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Da die Wanderungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Natrium bekannt sind, so waren die gefundenen Grenzwerte der Säuren folgende:



Figur 1.

$(a) = {}^1/_1\,\mu_\infty\,KCl$, $(b) = {}^1/_1\,\mu_\infty\,NaCl$, $(c) = {}^1/_5\,\mu_\infty\,HCl$, $(d) = {}^1/_5\,\mu_\infty\,CH^3.COOH$.

Tabelle 14.

Alkohol %	Essigsäure	Cyanessigsäure	Glykolsäure	Monobromessigsäure	Trichloressigsäure	o-Nitrobenzoësäure
	μ_∞	μ_∞	μ_∞	μ_∞	μ_∞	μ_∞
50	120	120	120	120	115	117
40	148		148	148	140	
30	178	178	178	178		
20	216		216	216		
10	270		270	270		
H^2O	364	362	363	362	358	355

Die nebenstehenden Kurven (Fig. 1) zeigen den Einfluss von Alkohol auf die Geschwindigkeit der Ionen.

Solange noch nichts genaueres bekannt sein wird über die Existenz von Elektrolyten in absolutem Alkohol, kann auch die Schlussfolgerung aus obigen Versuchen nur einen hypothetischen Wert haben.

Beckmann[1]) hat die Molekulargrösse einiger Salze und organischer Säuren in Alkohol nach der Siedemethode bestimmt. Die erhaltenen Resultate scheinen in den meisten Fällen den Normalzustand der Molekel im Alkohol oder nur eine geringe Dissociation anzuzeigen. Die Frage aber, ob eine Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und der Molekel besteht in Bezug auf ihre Dissociation, bedarf noch weiterer Untersuchungen zu ihrer Aufklärung.

Verlaufen die Kurven, wie es in Figur 1 angegeben ist, so schneiden sie die im Punkte von 100 % Alkohol errichtete Senkrechte etwas über der Abscisse, was den Dissociationszustand des Elektrolytes in absolutem Alkohol angiebt; eine kleine Verschiebung der Punkte an der Senkrechten bei 40 % und 50 % würden eine solch grosse Verschiebung der Durchschnittspunkte auf der Senkrechten bei 100 % verursachen, dass die letzteren kaum als genau bestimmt bezeichnet werden könnten.

4a. Bestimmung der Molekular-Leitfähigkeit verschiedener Säuren in verschiedenen wässrig-alkoholischen Mischungen.

Zunächst wurden folgende Versuche gemacht:

o-Nitrobenzoësäure $C^6H^4NO^2.COOH$.

Tabelle 15. $\mu_\infty = 117$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
50	16	6·88	5·88	0·0229
	32	9·57	8·18	0·0226
	64	13·08	11·18	0·0230
	128	17·72	15·15	0·0211
	256	23·80	20·34	0·0203
	512	31·60	27·02	0·0195
	1024	40·66	34·74	0·01807

Tabelle 16. $\mu_\infty = 355$.

H^2O^2[2])	128	263·3	57·8	0·618
	256	246·1	69·3	0·611
	512	283·3	79·7	0·611
	1024	312·3	87·9	0·624

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 437. 1890.

[2]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 259. 1889.

Glykolsäure $CH^2OH.COOH$.

Tabelle 17. $\mu_\infty = 120$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
50	16	2·53	2·11	0·00285
	32	3·51	2·92	0·00285
	64	4·85	4·04	0·00266

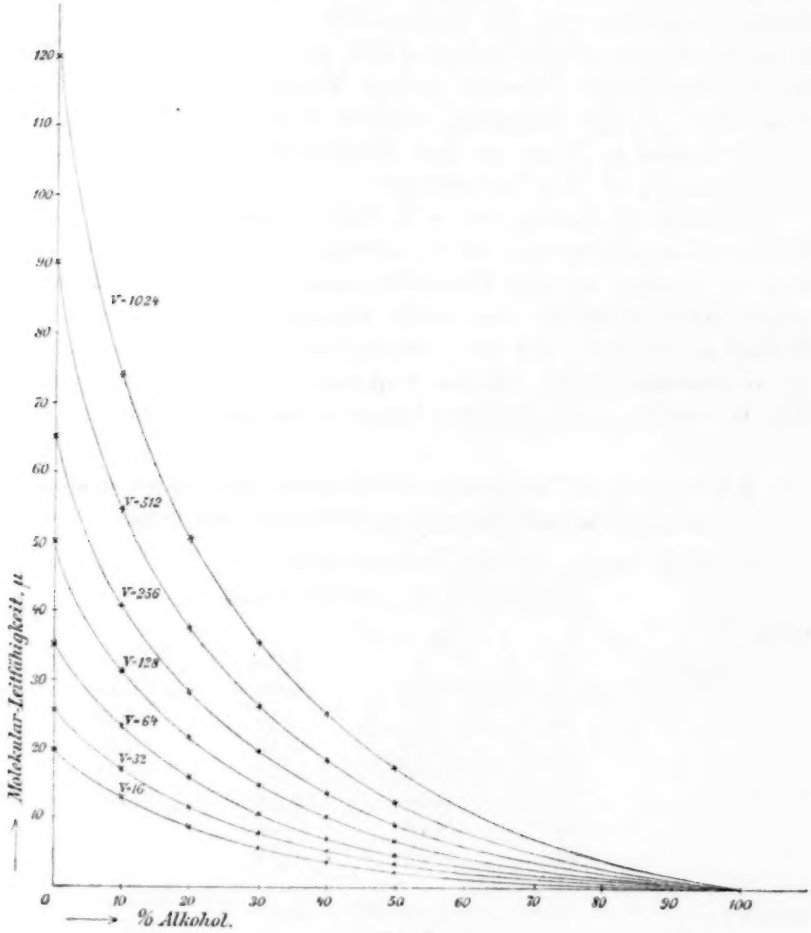


Fig. 2.

$CH^2OH.COOH$.

128	6·66	5·55	0·00255
256	9·07	7·56	0·00242
512	12·13	10·10	0·00222
1024	16·17	13·48	0·00205

Tabelle 18. $\mu_\infty = 148.$

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
40	16	3·94	2·16	0·00454
	32	5·40	3·65	0·00432
	64	7·35	4·97	0·00406
	128	10·14	6·85	0·00394
	256	13·83	9·34	0·00376
	512	18·39	12·43	0·00337
	1024	24·20	16·35	0·00312

Tabelle 19. $\mu_\infty = 178.$

30	16	5·65	3·17	0·00650
	32	7·69	4·31	0·00608
	64	10·54	5·92	0·00583
	128	14·47	8·13	0·00563
	256	19·80	11·13	0·00544
	512	26·62	14·96	0·00526
	1024	35·46	19·92	0·00473

Tabelle 20. $\mu_\infty = 216.$

20	16	8·22	3·80	
	32	11·30	5·23	0·00902
	64	15·36	7·11	0·00852
	128	21·13	9·78	0·00828
	256	28·85	13·36	0·00804
	512	38·68	17·91	0·00763
	1024	51·08	23·64	0·00715

Tabelle 21. $\mu_\infty = 270.$

10	16	12·08	4·47	0·00132
	32	16·47	6·09	0·00124
	64	22·59	8·37	0·00122
	128	30·79	11·40	0·00115
	256	41·47	15·47	0·00110
	512	55·98	20·73	0·00105
	1024	73·81	27·34	0·00100

Tabelle 22. $\mu_\infty = 363.$

H^2O[1])	16	17·93		
	32	24·79	6·84	0·0151
	64	34·35	9·46	0·0154
	128	47·50	13·09	0·0154
	256	64·78	17·85	0·0152
	512	88·00	24·25	0·0152
	1024	116·70	32·20	0·0149

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 183. 1889.

Essigsäure $CH^3.COOH$.

Tabelle 23. $\mu_\infty = 120$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
50	128	1·93	1·61	0·000266
	256	2·63	2·19	0·000191
	512	3·53	2·94	0·000174
	1024	4·73	3·94	0·000158

Tabelle 24. $\mu_\infty = 148$.

40	128	3·63	2·20	0·000389
	256	4·32	2·92	0·000342
	512	5·83	3·94	0·000316
	1024	7·70	5·20	0·000279

Tabelle 25. $\mu_\infty = 178$.

30	128	4·98	2·80	0·000630
	256	6·79	3·82	0·000591
	512	9·28	5·20	0·000560
	1024	12·60	7·08	0·000527

Tabelle 26. $\mu_\infty = 216$.

20	128	7.34	3·40	0·000933
	256	10·15	4·69	0·000903
	512	13·93	6·44	0·000869
	1024	19·18	8·88	0·000845

Tabelle 27. $\mu_\infty = 270$.

10	128	9·94	3·68	0·0011
	256	14·22	5·27	0·00114
	512	20·00	7·41	0·00115
	1024	27·64	10·23	0·00114

Tabelle 28. $\mu_\infty = 364$.

H^2O[1])	8	4·34	1·19	0·00180
	16	6·10	1·67	0·00179
	32	8·65	2·38	0·00182
	64	12·09	3·33	0·00179
	128	16·99	4·68	0·00179
	256	23·82	6·56	0·00180
	512	32·20	9·14	0·00180
	1024	46·00	12·66	0·00177

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 174. 1889.

Monobromessigsäure $CH^2Br.COOH$.

Tabelle 29. $\mu_\infty = 120$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
50	16	6·12	5·10	0·01715
	32	8·50	7·08	0·01687
	64	11·82	9·85	0·01681

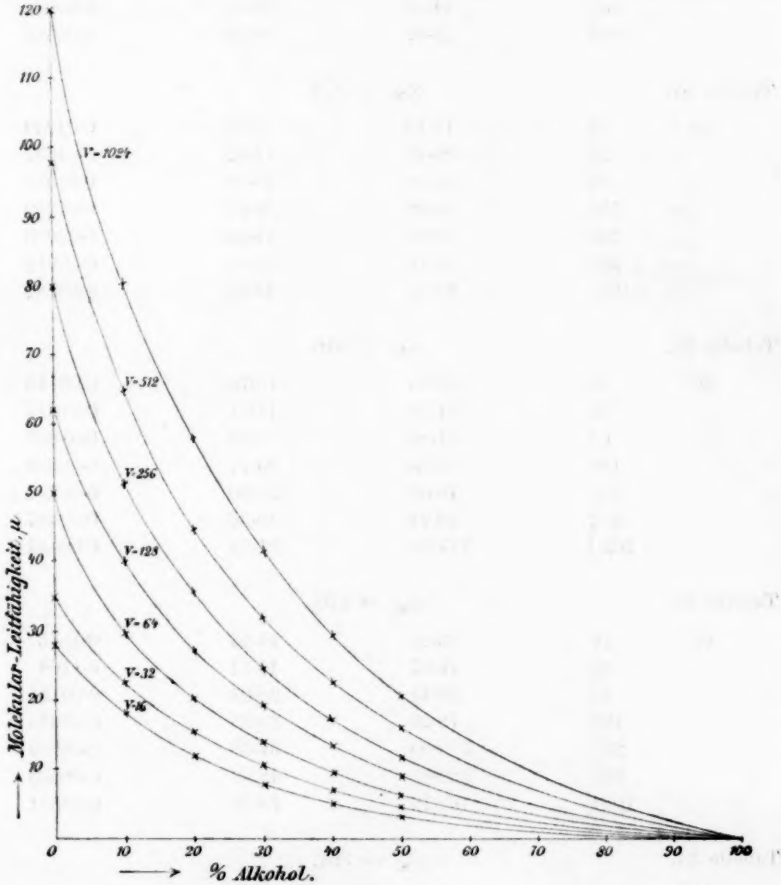


Fig. 3.

$CH^2Br.COOH$.

128	16·28	13·56	0·01663
256	22·09	18·41	0·01621
512	29·51	24·59	0·01566
1024	38·64	32·20	0·01493

Tabelle 30. $\mu_\infty = 148.$

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
40	16	10·22	6·92	0·03215
	32	13·82	9·34	0·03004
	64	18·72	12·65	0·02861
	128	25·22	17·04	0·02733
	256	33·72	22·78	0·02626
	512	44·34	29·95	0·02502
	1024	57·07	38·56	0·02363

Tabelle 31. $\mu_\infty = 178.$

30	16	15·15	8·51	0·04939
	32	20·40	11·47	0·04637
	64	27·40	15·39	0·04376
	128	36·99	20·77	0·04259
	256	49·02	27·54	0·04090
	512	63·81	35·85	0·03913
	1024	82·27	46·22	0·03882

Tabelle 32. $\mu_\infty = 216.$

20	16	23·25	10·76	0·08116
	32	31·56	14·61	0·07811
	64	41·84	19·36	0·07269
	128	55 56	25·72	0·06958
	256	73·01	38·80	0·06726
	512	93·74	43·39	0·06497
	1024	117·39	54·34	0·06316

Tabelle 33. $\mu_\infty = 270.$

10	16	13·25	14·53	0·1545
	32	46·27	17·14	0·1108
	64	59·47	22·03	0·09721
	128	78·29	28·98	0·09243
	256	102·00	37·78	0·08960
	512	129·83	48·09	0·08668
	1024	160·76	59·53	0·08551

Tabelle 34. $\mu_\infty = 362.$

H^2O[1])	32	68·7	18·95	0·138
	64	92·3	25·50	0·136
	128	122·3	33·70	0·134
	256	158·0	43·60	0·132
	512	199·2	55·00	0·131
	1024	241·2	66·60	0·130

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 178. 1889.

Cyanessigsäure $CH^2CN.COOH$.

Tabelle 35. $\mu_\infty = 120$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
50	16	12·48	10·40	0·07544
	32	16·84	14·04	0·07161
	64	22·55	18·79	0·06794
	128	29·92	24·94	0·06471
	256	38·97	32·46	0·06095
	512	49·53	41·28	0·05682
	1024	60·88	50·74	0·05104

Tabelle 36. $\mu_\infty = 178$.

30	16	26·49	14·88	0·1627
	32	35·62	20·01	0·1564
	64	47·56	26·73	0·1523
	128	62·66	35·21	0·1495
	256	80·34	45·13	0·1450
	512	100·40	56·40	0·1425
	1024	120·00	67·23	0·1348

Tabelle 37. $\mu_\infty = 362$.

H^2O[1])	16	78·8	21·7	0·376
	32	105·3	29·1	0·373
	64	139·1	38·4	0·374
	128	176.4	48·7	0·361
	256	219·1	60·5	0·362
	512	260·9	72·0	0·361
	1024	297·3	82·1	0·368

Trichloressigsäure $CCl^3.COOH$.

Tabelle 38. $\mu_\infty = 115$.

50	16	78·22	68·61
	32	86·16	75·58
	64	93·99	82·45
	128	101·27	88·74
	256	107·25	94·08
	512	110·40	97·05
	1024	112·26	98·51

Tabelle 39. $\mu_\infty = 140$.

40	32	114·65	84·94
	64	122·12	90·46
	128	125·67	93·09
	256	129·95	96·19
	512	131·90	97·70
	1024	132·30	98·00

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 179. 1889.

Tabelle 40. $\mu_\infty = 358$.

H^2O[1])	32	323·0	90·1
	64	332·8	93·0
	128	341·0	95·3
	256	348·4	97·0
	512	353·7	98·8
	1024	356·0	99·0

Die Affinitätskonstante für Trichloressigsäure in wässrig-alkoholischer Lösung lässt sich bei der grossen Dissociation nicht mit Genauigkeit berechnen. Bemerkenswert ist das kontinuierliche und meist regelmässige Wachsen der Werte von k bei successiver Verdünnung. Als möglichen Grund dieser Abweichung könnten Unreinigkeiten im Alkohol in Form von Basen angenommen werden. Bei Anwendung von Alkohol indes, der über Phosphorsäure destilliert war, zeigten sich dieselben Abweichungen. Das zu den Versuchen verwandte Wasser war ganz aussergewöhnlich rein, so dass die Schwankungen von k nicht als durch Unreinheiten in demselben verursacht zu betrachten sind. Um festzustellen, welchen aussergewöhnlichen Einfluss Alkohol auf einen Elektrolyt auszuüben im stande wäre, wurden ähnliche Versuche angestellt, wobei aber als Lösungsmittel eine Mischung von Wasser und Aceton diente. Das Folgende ist der beste Beweis, dass das Verhalten eines Elektrolyts unter dem Einfluss von Alkohol kein aussergewöhnliches wird:

Cyanessigsäure in Wasser-Aceton.

Tabelle 41. $\mu_\infty = 135{\cdot}5$.

% Alkohol	v	μ	$100\,m$	$100\,k$
	8	5·32	3·94	0·02018
	16	7·31	5·43	0·01935
Ungefähr	32	10·00	7·40	0·01850
50	64	13·74	10·17	0·01802
	128	18·67	13·82	0·01732
	256	25·22	18·67	0·01674
	512	33·53	24·82	0·01602
	1024	43·87	32·48	0·01527

Vergleicht man die Wirkung von Alkohol und Aceton, so bemerkt man (Tab. 35), dass, während Alkohol z. B. bei einem Volum 16 die Dissociation um die Hälfte verringert, Aceton einen grösseren Einfluss zeigt die Dissociation zu verringern, nämlich um drei Viertel (Tab. 41). Bei weiteren Verdünnungen ändert sich, wie aus der folgenden Tabelle

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 178. 1889.

Reihe 7 ersichtlich ist, nach einem bestimmten Punkte der Einfluss von Alkohol und Aceton. Bei grösserer Verdünnung hat das Aceton einen relativ grösseren vermindernden Einfluss als Alkohol. Dasselbe gilt von den Werten von μ_∞ für Säuren in Alkohol und Säuren in Aceton, wo Alkohol die grössere Reibung zwischen den Ionen hervorruft.

Der relativ vermindernde Einfluss von Alkohol und Aceton auf die Dissociation wird aus der folgenden Tafel deutlicher ersichtlich sein:

Tabelle 42.

Cyanessigsäure in

	H^2O	50% Alkohol	Ungefähr 50% Aceton	% der Verminderung der Dissociation durch Alkohol	% der Verminderung der Dissociation durch Aceton	Relative Wirkung von Alkohol und Aceton
v	m	m	m			
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
16	0·217	0·104	0·0541	52·07	75·07	1 : 1·441
32	0·291	0·1404	0·0740	51·75	74·51	1 : 1·441
64	0·384	0·1879	0·1017	51·07	73·52	1 : 1·440
128	0·487	0·2494	0·1382	48·78	71·63	1 : 1·469
256	0·605	0·3246	0·1867	46·34	69·13	1 : 1·491
512	0·720	0·4128	0·2482	42·67	65·52	1 : 1·536
1024	0·821	0·5078	0·3248	38·19	60·45	1 : 1·582

Unterwirft man die experimentell gefundenen Werte einer Berechnung nach der Formel $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$, so ist der einzige Faktor, dessen Richtigkeit man in Zweifel ziehen könnte: μ_∞, da dessen Bestimmung notwendig auf indirektem Wege erfolgt, was eine Vergrösserung der Fehler nicht ausschliesst. Nimmt man also μ_∞ in einer Tabelle als unrichtig an, z. B. in Tab. 29, wo $\mu_\infty = 120$ ist, so lässt sich erforschen, welches der wahre Wert für μ_∞ sein müsste, vorausgesetzt, dass k bei den verschiedenen Verdünnungen konstant bleibt, wie es die Formel verlangt.

Die Zahl 90 ist annähernd ein solcher Wert. Bei Zugrundelegung dieser Zahl nimmt k Werte an, wie sie in der letzten Reihe der folgenden Tabelle angegeben sind:

Tabelle 43.

Monobromessigsäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 120)$	$K(\mu_\infty = 90)$
50	16	0·0171	0·0311
	32	0·0169	0·0308
	64	0·0168	0·0314

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 120)$	$K(\mu_\infty = 90)$
	128	0·0166	0·0312
	256	0·0162	0·0312
	512	0·0157	0·0313
	1024	0·0149	0·0316

Die Zahl 120 war durch den Versuch gefunden, als Wert für μ_∞. Der Wert 90 müsste dann als weit ausserhalb der Versuchsfehler liegend betrachtet werden. Der Grenzwert der organischen Säuren wurde, wie früher gezeigt, aus dem Grenzwerte des Natriumsalzes bestimmt. Die Thatsache, dass die Molekular-Leitfähigkeit bei Verdünnungen von 512 bis zu 1024 ungefähr konstant bleibt, hat nicht zur notwendigen Folge, dass die Molekel im Zustande vollständiger Dissociation sein muss. Nun lässt sich wohl leicht denken, dass ein grösserer oder kleinerer Teil der Molekel bei diesen Verdünnungen unter dem Einflusse des Alkohols in nichtdissociiertem Zustande verbleibt. Die oben erwähnte Formel verlangt aber von dem Werte μ_∞, dass er der Wert der Molekular-Leitfähigkeit bei vollständiger Dissociation sei. Nach dieser Überlegung würde die Zahl 120 eher zu klein als zu gross sein.

Nimmt man die Zahl 90 als Grenzwert bei den anderen Säuren in 50 % Alkohol-Lösungen an, so erhält man für 100 k folgende Werte:

Tabelle 44.

Cyanessigsäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 120)$	$K(\mu_\infty = 90)$
50	16	0·0754	0·139
	32	0·0716	0·135
	64	0·0679	0·131
	126	0·0647	0·129
	256	0·0609	0·129
	512	0·0568	0·132
	1024	0·0512	0·138

Tabelle 45.

o-Nitrobenzoësäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 120)$	$K(\mu_\infty = 90)$
50	16	0·0229	0·0396
	32	0·0226	0·0396
	64	0·0229	0·0387
	128	0·0211	0·0377
	256	0·0203	0·0372
	512	0·0195	0·0371
	1024	0·0181	0·0364

Tabelle 46.

Glykolsäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 120)$	$K(\mu_\infty = 90)$	$K(\mu_\infty = 40)$
50	16	0·00285	0·00508	0·0267
	32	0·00285	0·00498	0·0264
	64	0·00266	0·00480	0·0261
	128	0·00255	0·00462	0·0260
	256	0·00242	0·00443	0·0260
	512	0·00222	0·00410	0·0258
	1024	0·00205	0·00384	0·0267

Für 30 % Alkohol-Lösungen wurde 178 als Grenzwert der Säuren gefunden.

Der der Zahl 90 entsprechende Grenzwert für 50 % Alkohol-Lösung würde 133·5 sein:

$$(120:90 = 178:133{\cdot}5).$$

Bei Annahme dieses Wertes erhält man durch Berechnung folgende Resultate:

Tabelle 47.

Monobromessigsäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 178)$	$K(\mu_\infty = 133{\cdot}5)$	$K(\mu_\infty = 140)$
30	16	0·0494	0·0908	0·0821
	32	0·0464	0·0861	0·0776
	64	0·0438	0·0828	0·0745
	128	0·0426	0·0830	0·0741
	256	0·0409	0·0832	0·0737
	512	0·0391	0·0855	0·0744
	1024	0·0388	0·0966	0·0800

Tabelle 48.

Cyanessigsäure.

% Alkohol	v	$K(\mu_\infty = 178)$	$K(\mu_\infty = 133{\cdot}5)$
30	16	0·163	0·307
	32	0·156	0·303
	64	0·152	0·308
	128	0·149	0·324
	256	0·142	0·355
	512	0·142	0·445
	1024	0·135	0·780

Alkohol und Aceton üben, wie gezeigt, einen ganz ähnlichen Einfluss auf die elektrische Dissociation aus, die einzige Differenz ist der Dissociationsgrad. Mit Sicherheit kann man also schliessen, dass andere Nicht-Elektrolyte die Dissociation eines Elektrolyten in gleicher Weise

beeinflussen werden. Hieraus folgt, dass die Formel $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$ nur dann richtig ist, wenn sie auf homogene Lösungsmittel angewandt wird; — dass aber bei nichthomogenem Lösungsmittel ein gewisser Faktor noch hinzukommt, der eine Funktion der Dissociation ist, und der dieselbe in der Weise beeinflusst, dass er den Dissociationsgrad bei jeder weiteren Verdünnung mehr verringert, als durch die entsprechenden Verdünnungen in Wasser.

Nernst[1]) hat das Verhalten einiger Säuren zur Bestimmung ihrer Verteilungskoëffizienten in einem Lösungsmittel, zusammengesetzt aus Wasser und Benzol, untersucht. Dieses Lösungsmittel ist ganz verschieden von dem wässrig-alkoholischen, da hierbei die Komponenten nicht mischbar sind. Nichtsdestoweniger ist es sehr interessant, wenn Benzoësäure z. B. zur Bestimmung der Dissociation durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser-Benzol als Lösungsmittel denselben experimentellen Untersuchungen unterworfen wird wie die Säuren in Wasser-Alkohol-Mischungen. Dabei bleibt der aus den Versuchsergebnissen berechnete Wert von K nicht unverändert bei veränderter Verdünnung.

Zur besseren Beleuchtung mögen die folgenden Zahlen aus der Arbeit von Nernst dienen:

Tabelle 49.

	Benzoësäure in Grammen in 100 cc Wasser	Benzoësäure in Grammen in 100 cc Benzol	Dissociation der Benzoësäure in Wasser (m)
(1)	0·0788	0·737	0·092
(2)	0·0596	0·444	0·104
(3)	0·0452	0·273	0·118
(4)	0·0369	0·194	0·132

Aus diesen Resultaten ist das folgende berechnet:

Tabelle 50.

	Zahl der Liter (Wasser + Benzol) enthaltend eine g-Molekel Benzoësäure	Zahl der Gramme Benzoësäure enthalten im Wasser	Anzahl der Gramme dissociiert im Wasser
	v	$^1/_2\, v$	$(11{\cdot}79 \times 0{\cdot}092 = 1{\cdot}084 \times c)$
(1)	29·90	11·79	1·084
(2)	48·45	14·55	1·510
(3)	76·68	17·33	2·045
(4)	105·70	19·50	2·574

[1]) Diese Zeitschr. 8, 116. 1891.

Die Dissociation der Molekel enthalten in v Lit. (Wasser + Benzol):

	m
(1)	0·00889
(2)	0·01240
(3)	0·01676
(4)	0·02110

Ersetzt man den Wert m, in der Formel $\frac{m_1^2}{(1-m_1)v} = k$, so ergiebt sich:

	$100\,k$
(1)	0·0002664
(2)	0·0003215
(3)	0·0003726
(4)	0·0004300.

Hierbei zeigt sich, dass der Wert von K mit zunehmender Verdünnung wächst, anstatt konstant zu bleiben wie im Wasser, oder abzunehmen, wie es der Fall war bei einem Lösungsmittel bestehend aus Wasser und Alkohol. Betrachtet man die in Wasser-Alkohol-Lösungen erhaltenen Resultate weiter, so ersieht man alsbald, dass durch einen Gleichgewichtswechsel im System bei jeder successiven Verdünnung auch eine Veränderung der Molekel irgendwo im System stattfindet, was bei der Berechnung des Wertes K nicht in Betracht gezogen worden ist, — dass also mit anderen Worten das allgemeine Gesetz über die Dissociation der Gase $\frac{p_1^2}{p} =$ konstant eine Abänderung erfährt in dem Falle, dass es auf ein nichthomogenes Medium angewandt wird. Der Punkt im System, wo die Molekel so beeinflusst ist, dass sie augenscheinlich eine Ausnahme vom Gesetz bildet, ist höchst wahrscheinlich durch eine besondere Beziehung zwischen der dissociierten Molekel und dem Alkohol bedingt. Solange diese Beziehung noch nicht vollkommen studiert und aufgeklärt ist, kann eine Erklärung über das beständige Abnehmen der Werte von K nur eine Mutmassung sein. Eine Annahme vom Vorhandensein von doppelten oder mehrfach verketteten Molekeln, hervorgerufen durch den Alkohol bei Verdünnungen, in welchen die Versuche vorgenommen wurden, ist höchst unwahrscheinlich. Bei der Bestimmung der Molekulargrösse gewisser Substanzen durch die Siedemethode hat Beckmann[1]) gefunden, dass die untersuchten Elektrolyte: Salicylsäure, Benzoësäure, Weinsäure und andere Resultate ergaben, durch welche die Existenz von doppelt oder mehrfach verketteten Molekeln ausgeschlossen ist. Die erhaltenen Resultate entsprechen der Molekularformel oder liegen unter ihrem Werte.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 451. 1890.

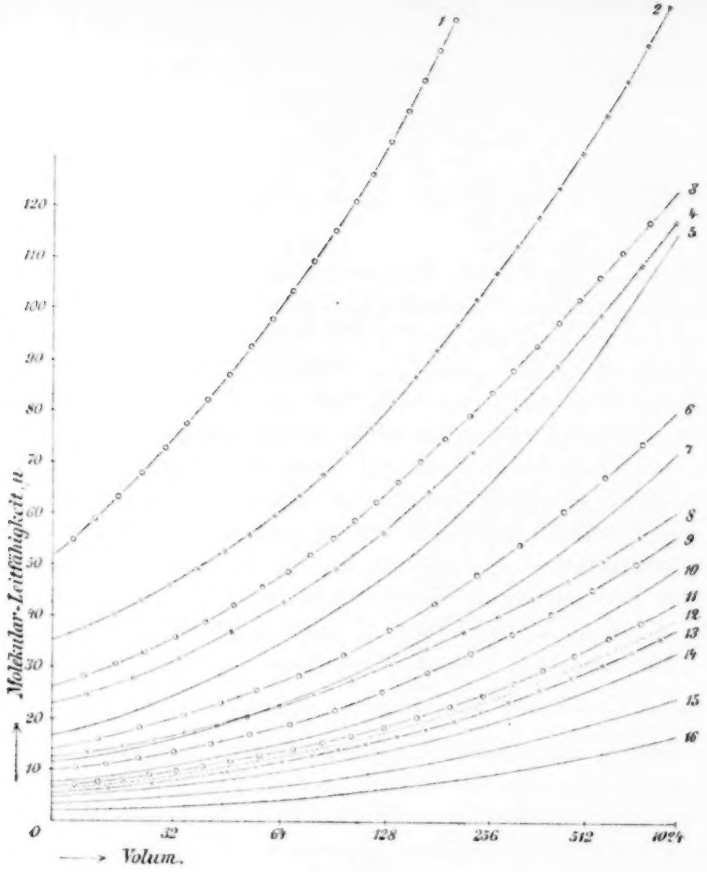


Fig. 4.

Graphische Darstellung der Molekular-Leitfähigkeit der Säuren bei verschiedener Konzentration und in verschiedenen Alkohol-Lösungen.

1. Monobromessigsäure	H^2O.	9. Monobromessigsäure	40 % Alkohol
2. Monobromessigsäure	10 % Alkohol.	10. Glykolsäure	20 „ „
3. Cyanessigsäure	30 „ „	11. Cyanessigsäure in	50 „ Aceton
4. Monobromessigsäure	20 „ „	12. Nitrobenzoësäure	50 „ Alkohol
5. Glykolsäure	H^2O.	13. Monobromessigsäure	50 „ „
6. Monobromessigsäure	30 „ „	14. Glykolsäure	30 „ „
7. Glykolsäure	10 „ „	15. Glykolsäure	40 „ „
8. Cyanessigsäure	50 „ „	16. Glykolsäure	50 „ „

4b. Vergleiche einiger Resultate.

Stellt man einen Vergleich an zwischen den in zusammengesetzten wässrig-alkoholischen Lösungen und den im Wasser allein erhaltenen

Resultaten der verschiedenen Säuren, so zeigt sich, dass der Einfluss des Alkohols, die Dissociation zu verringern, bei den verschiedenen Säuren relativ verschieden ist; mit andern Worten, der Einfluss des Alkohols auf verschiedene Säuren, soweit es ihre Dissociation betrifft, ist nicht überall der gleiche, wie es wohl zuerst erwartet werden konnte.

Die folgende Tabelle möge das anschaulicher machen:

Tabelle 51.

a) *o*-Nitrobenzoësäure.

					Prozent der Verlangsamung der Molekular-Leitfähigkeit	Prozent der Verlangsamung der Molekular-Dissociation	Verhältnis zwischen der Gesamtanzahl von Grammen in Wasser und Alkohol
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
% Alk.	v	μ	$100\,m$	$100\,k$			
50	128	17·72	15·15	0·02112	90·80	73·79	1 : 3·78
	256	23·50	20·34	0·02030	90·18	70·66	1 : 2·90
H^2O	128	205·3	57·8	0·618			
	256	246·1	69·3	0·611			
				b) Essigsäure.			
50	128	1·934	1·612	0·000206	88·51	65·55	
	256	2·628	2·19	0·000192	88·92	66·6	
O^2O	128	16·99	4·68	0·00179			
	256	23·82	6·56	0·00180			
				c) Monobromessigsäure.			
50	128	16·28	13·56	0·01663	86·70	59·89	1 : 1·91
	256	22·09	18·24	0·01621	86·02	58·16	1 : 1·66
H^2O	128	122·3	33·7	0·134			
	256	158·0	43·6	0·132			
				d) Glykolsäure.			
50	128	6·66	5·55	0·002552	85.98	57·62	1 : 1·68
	256	9·07	7·56	0·002416	86·02	57·63	1 : 1·71
H^2O	128	47·50	13·09	0·0154			
	256	64·78	17·85	0·0152			
				e) Cyanessigsäure.			
50	128	29·92	24·94	0·06471	83·50	48·78	1 : 0·95
	256	38·97	32·46	0·06095	82·22	45·29	1 : 2·82
H^2O	128	176·4	48·7	0·361			
	256	219·1	60·5	0·362.			

So ist die Molekular-Dissociation der *o*-Nitrobenzoësäure bei einer Verdünnung von 128 gleich 57·8; in Wasser-Alkohol, bei derselben Konzentration und denselben Bedingungen gemessen, ist die Dissociation nur 15·15. Der Alkohol hat also die Dissociation um 73·79 % vermindert. Bei Cyanessigsäure ist die Dissociation in Wasser bei einer Verdünnung von 128 gleich 48·7, in Wasser-Alkohol bei derselben Konzentration 24·94. In diesem letzteren Falle ist der Einfluss des Alkohols viel geringer als bei *o*-Nitrobenzoësäure, der Prozentsatz der Verminderung der Dissociation ist nur 48·78. Die Grösse des Einflusses auf die Dissociation anderer Säuren ist auch verschieden je nach den verschiedenen Mengen. Auf die Dissociation der Glykolsäure und Monobromessigsäure ist der Einfluss des Alkohols fast von der gleichen Grösse.

5. Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren in Wasser-Alkohol-Lösungen.

Wie schon erwähnt, hängt die Leitfähigkeit eines Elektrolyts vom Dissociationsgrade und von der Geschwindigkeit seiner Ionen ab; die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen allein vom Grade der Dissociation. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Mass der Massenwirkung zwischen den Ionen. Es erschien deshalb interessant im Anschluss an die schon angestellten Versuche über die Molekular-Leitfähigkeit von Elektrolyten in alkoholischen Lösungen auch den Einfluss von Alkohol auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, besonders mit Hinsicht darauf, ob sich feststellen lässt, ob eine bestimmte Beziehung besteht zwischen dem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit und dem auf die Leitfähigkeit.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach der von Ostwald[1]) beschriebenen Zuckerinversionsmethode vorgenommen. Die Konstanten wurden berechnet nach der Formel: $\log \frac{b}{b-x} = a\,c\,t$, wobei b die gesamte invertierte Zuckermenge angiebt, während x die Menge vorstellt, die während der Zeit t in Minuten invertiert wurde; a und c sind Konstanten, die abhängig sind von der Menge und Natur der angewandten Säure. W in der folgenden Tabelle ist der abgelesene Winkel.

Bei den Versuchen ergaben sich folgende Resultate:

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 385.

Zucker-Inversion.

Tabelle 52. Cyanessigsäure in Wasser.

$v = 1$ Gramm-Molekel in 6·608 Litern (Wasser + Zucker.)

t	W	$\log \frac{b}{b-x}$	c	
0	30·55°	—	—	
348	28·20°	262	4·974	
1244	22·78°	933	4·956	
1568	20·94°	1187	4·995	Mittel:
2781	15·30°	2074	4·927	4·963

Tabelle 53. Cyanessigsäure in Alkohol und Wasser.

Der Gehalt an Alkohol in Volumprozenten = 51·2.

$v = 1$ Gramm-Molekel in 1·63 Litern (Alkohol + Wasser + Zucker).

0	26·48°	—	—	
909	22·74°	495	0·8945	
1262	21·43°	682	0·8878	Mittel:
2438	17·20°	1348	0·9084	0·8969

Tabelle 54. Salzsäure in Wasser.

$v = 1$ Gramm-Molekel in 16 Litern (Wasser + Zucker).

I.

0	29·65°	—	—	
340	22·59°	868	40·94	
1278	8·90°	8301	41·21	
1714	4·65°	4463	41·75	

II.

0	29·9°	—	—	
318	23·2°	813	40·93	
2719	1·42°	6921	40·57	

III.

0	27·24°	—	—	Mittel:
1277	8·43°	3238	40·57	40·96.

Tabelle 55. Salzsäure in Alkohol und Wasser.

Gehalt an Alkohol in Vol.-Prozenten = 51·2.

$v = 1$ Gramm-Molekel in 16 Litern (Alkohol + Wasser + Zucker).

I.

t	W	$\log \frac{b}{b-x}$	c
0	29·65°	—	—
381	24·71°	589	24·70
1320	14·50°	1322	25·50
1752	10·97°	2834	25·84

II.

t	W	$\log \frac{b}{b-x}$	c	
0	29·39°	—	—	
316	24·36°	504	25·18	
2760	5·14°	4287	24·90	

III.

0	29·50°	—	—	Mittel:
1041	17·22°	16·55	25·44	25·26.

Um bei möglichst gleichen Bedingungen einen Vergleich anzustellen, wurden die Molekular-Leitfähigkeiten dieser Säuren bestimmt in dem einen Falle bei Gegenwart von Zucker in Wasser, im andern Falle bei Gegenwart von Zucker und Alkohol in Wasser. Thatsächlich wurden nun dieselben Lösungen gebraucht zur Bestimmung der Molekular-Leitfähigkeit sowohl, wie zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wie sie in der obenstehenden Tabelle wiedergegeben sind. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Molekular-Leitfähigkeit.

Tabelle 57.

	Cyanessigsäure in	
	Wasser und Zucker	Wasser + Zucker + Alkohol 51·2%
v	μ	μ
6·6	40·28	4·80
13·2	53·16	6·45
26·4	69·90	8·70
52·8	91·81	11·86
105·6	114·8	15·85

Tabelle 58.

	Salzsäure in	
	Wasser und Zucker	Wasser + Zucker + Alkohol (51·2%)
v	μ	μ
16	248·6	72·0
32	252·8	72·8
64	257·2	73·9
128	262·0	74·8
256	256·3	75·3
512	257·4	73·6

Vergleicht man die erhaltenen Resultate, so bemerkt man, dass bei der Cyanessigsäure das Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Wasser-Alkohol und denen in Wasser ist wie 0·8969 zu 4·963 oder 1 zu 5·536; dagegen ist das Verhältnis der entsprechenden Leitfähigkeit bei demselben Volumen 4·80 zu 40·28 oder 1 zu 8·393.

Bei dem Versuch mit Salzsäure ist das Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, erhalten in Wasser-Alkohol und in Wasser, wie 25·26 zu 40·96 oder 1: 1·479, das entsprechende Verhältnis zwischen den Werten der Molekular-Leitfähigkeit bei demselben Volumen ist 72 zu 248·6 oder 1: 3·45. Hieraus ersieht man, dass die Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Werten der Molekular-Leitfähigkeit sehr stark voneinander abweichen.

Die Schnelligkeit der Inversion des Zuckers scheint direkt abhängig zu sein von der Zahl der freien Wasserstoffionen, die zugegen sind. Salzsäure ist bei der Verdünnung, in der die Versuche vorgenommen wurden, im Zustande fast vollständiger Dissociation; daher müsste in beiden Lösungen, sowohl in wässriger, als auch in wässrig-alkoholischer Zuckerlösung eigentlich dieselbe Zahl von Wasserstoff-Ionen als vorhanden angenommen werden. Die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Lösungen findet wahrscheinlich seine Erklärung in einem Anwachsen der Reibung bei der Bewegung der Ionen, hervorgerufen durch die Gegenwart des Alkohols. Von diesem Gesichtspunkte aus zeigt sich, dass die Reibung eine grössere Rolle spielt bei der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit als bei der Verlangsamung der Inversion von Zucker. Im andern Falle müssten wir erwarten, dass die Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Molekular-Leitfähigkeit bei derselben Konzentration in Wasser-Alkohol und in Wasser dieselben wären, wenn die Lösungen und die Bedingungen der Messung dieselben sind. Die relative Geschwindigkeit der Wasserstoff-Atome bei beiden Lösungen Wasser-Alkohol und Wasser wurde gefunden wie 99·3 zu 320·5 oder wie 1 : 3·2.

Schlussfolgerungen.

Ein kurzer Rückblick am Schlusse auf die wichtigsten Punkte der Arbeit scheint wünschenswert. Die Hauptfrage im ersten Teile der Untersuchung war die Bestimmung des Einflusses von Alkohol auf die Dissociation von Elektrolyten, speziell auf organische Säuren, die in verschiedenen Mengen zu einer wässrigen Lösung zugesetzt waren. Als Vorbereitung zum Hauptversuch wurden verschiedene andere Versuche angestellt zum Zwecke der Bestimmung der Überführungszahl des Kalium-Ions in verschiedenen alkoholischen Mischungen. Die Kenntnis der Überführungszahl ermöglicht dann die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Durch weitere Versuche und Berechnungen aus den Rsultaten der Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und

Natrium-Atome wurde der Grenzwert oder die Molekular-Leitfähigkeit bei vollständiger Dissociation von verschiedenen organischen Säuren bestimmt, was der Endzweck der Voruntersuchungen war. Sechs verschiedene Säuren wurden der elektrischen Messung unterworfen in alkoholischen Mischungen, deren Gehalt in gleichen Abständen von jedesmal 10% von 50% bis 0% wechselte. Bei jeder Säure nahm in jeder alkoholischen Mischung, in der die Messungen vorgenommen wurden, der Wert der Affinitätsgrösse mit zunehmender Verdünnung ab. Die Abnahme war meist regelmässig, was auf die Gegenwart eines unbekannten Faktors schliessen lässt, der die Dissociation so beeinflusst, dass die Formel $\frac{m^2}{(1-m)b} = k$ nicht mehr dafür gilt.

Ferner wurde dabei festgestellt, dass die dabei erhaltenen eigentümlichen Resultate nicht auf Versuchsfehler oder Unreinigkeiten im Wasser oder Alkohol zurückzuführen sind — auch dass der Einfluss von Alkohol nicht einzig in seiner Art ist, denn Aceton in Wasser beeinflusst die Dissociation eines Elektrolyts genau in derselben Weise wie Alkohol, nur in höherem Grade. Die Affinitätskonstante der Trichloressigsäure lässt sich, obgleich die Leitfähigkeit der Säure in alkoholischer Lösung viel geringer ist, als in wässeriger, nicht mit irgend welchem Grade von Genauigkeit berechnen.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss von Alkohol an einem Elektrolyt wurden vorgenommen zur Bestimmung seiner Wirkung auf Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen nach der Zucker-Inversionsmethode. Dabei liess sich keine bestimmte Beziehung zwischen seinem Einfluss auf die Molekular-Leitfähigkeit und auf die Reaktions-Geschwindigkeit eines Elektrolyts finden. Der Punkt allein, dass Wasser gewisse in ihm gelöste Substanzen elektrolytisch zu machen scheint, ist jedenfalls sehr interessant, wahrscheinlich ist es sogar, dass Wasser selbst elektrolytisch sein würde, wenn sich ein geeignetes Lösungsmittel dafür fände. Das Warum und Weshalb vieler dieser Phänomene, die mit der Frage der Dissociation zusammenhängen, sind vorläufig noch ein Geheimnis und bieten noch ein weites Feld für weitere Untersuchung.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. Ostwald meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine sehr wertvolle Unterstützung bei der praktischen, wie theoretischen Behandlung dieser Arbeit.

Leipzig, II. chemisches Laboratorium.

Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten

und

mögliche Formen der Umwandlungskurve.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 19 Textfiguren.)

Einleitung.

In meiner vorigen Abhandlung über das Gleichgewicht (Diese Zeitschr. **9**, 57. 1892) zwischen PbJ_2, KJ und H_2O gab ich eine neue graphische Darstellung für das Verhalten eines Systems von drei Körpern und leitete einige Folgerungen daraus ab.

Diese Darstellung lässt jedoch noch viel mehr Fälle voraussehen, als in obiger Abhandlung angegeben sind. Sie bietet dazu grosse Vorteile, und kann ein Führer sein bei der Untersuchung solcher Systeme. Sie ist auch geeignet, zu bestimmen, zu welchem Fall die früher gemachten, meist sehr unvollkommenen Untersuchungen von Engel u. a. über Doppelsalze mit Lösung (im allgemeinen über drei Körpern) gehören, wie ich unten jedesmal an geeigneter Stelle angeben werde.

Die Anwendung derselben bei einer ausführlichen Experimental-Untersuchung über ein bestimmtes System von drei Körpern wird nach nicht langer Zeit veröffentlicht werden.

Ich wünsche im folgenden einige Fälle zu betrachten, die sich mit Hilfe dieser graphischen Darstellung, — wenn die Isothermen also bekannt sind — ableiten lassen. Nämlich: Die Änderung des Systems

1. bei der Erwärmung oder Abkühlung einer Lösung in Berührung mit einer seiner Komponenten oder dem Doppelsalze;
2. bei der Konzentrierung oder Verdünnung, wenn T konstant;
3. beim Mischen von Doppelsalz und Wasser;
4. beim Hinzufügen einer Komponente zu der Lösung, T konstant;
5. die Umsetzung des Doppelsalzes in ein anderes (wenn sich mehr als ein Doppelsalz bilden kann).

Eine kurze Wiederholung der allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichts in einem System von drei Körpern, die sich mit einander verbinden können, sei mir erlaubt voranzuschicken.

Zwischen drei Körpern, z. B. zwei Salzen (A und B) und Wasser, kann nur dann ein vollständig-heterogenes Gleichgewicht eintreten, wenn vier Phasen anwesend sind. Zwei dieser Phasen sind Dampf und Lösung. Wenn die beiden Komponenten A und B, wie wir annehmen werden, ein Doppelsalz $A.B_p(H_2O)_\alpha$ (unter Abkürzung D_α geschrieben) bilden, so können, bei einer gegebenen Temperatur, im allgemeinen zwei vollständig-heterogene Gleichgewichte auftreten, nämlich

A mit den Phasen: Dampf, Lösung, D_α und Komponente A
B „ „ „ „ „ „ „ „ B.

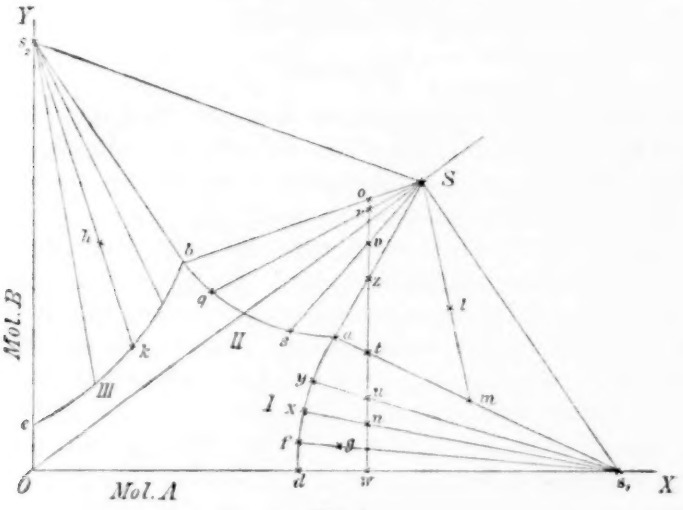


Fig. 1.

Diese Systeme enthalten drei Körper; es können auch noch die vollständig-heterogenen Gleichgewichte zwischen Wasser und A oder B auftreten, nämlich

D mit den Phasen: Dampf, Lösung und Komponente A
E „ „ „ „ „ „ „ B.

Die unvollständig-heterogenen Gleichgewichte, welche in dem System von drei Körpern auftreten können, sind:

I mit den Phasen: Dampf, Lösung und A
II „ „ „ „ „ „ D_α
III „ „ „ „ „ „ B.

Während in den vollständig-heterogenen Gleichgewichten **A, B, D, E,** bei einer bestimmten Temperatur die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung hat, ist dieses mit den Lösungen von **I, II, III** nicht der Fall.

Für die graphische Darstellung dieses Verhaltens habe ich die Zahl der Molekeln von A und von B, welche in 100 Molekeln H_2O gelöst sind, durch x und y auf den Axen eines rechtwinkligen Koordinaten-Systems dargestellt.

Enthält also die Lösung nur allein A, so wird der Punkt, der diese Lösung angiebt, auf der Axe Ox, für B resp. auf der Axe Oy liegen. Fig. 1 giebt die graphische Darstellung aller Lösungen, welche bei einer bestimmten Temperatur vorkommen können.

Die Punkte a, b, d, e entsprechen den Lösungen der resp. unter **A, B, D, E** angegebenen Gleichgewichte, ebenso die Kurven I, II, III die Lösungen der resp. unter **I, II, III** angegebenen Gleichgewichte.

Die Kurve $dabe$ ist also eine Isotherme. Werden die Isothermen für verschiedene Temperaturen experimentell bestimmt und konstruiert, und nimmt man noch eine Axe OT dazu, auf welcher die Temperatur gemessen wird, so entsteht eine gebogene Fläche mit drei Blättern (Fig. 2).

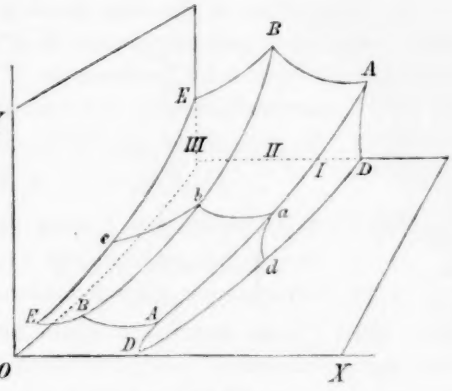


Fig. 2.

Die Kurven A, B, D und E entsprechen den Punkten a, b, d, e der Fig. 1; ebenso die Flächen I, II, III den Kurven I, II, und III der Fig. 1.

Für unsere Ableitungen werden wir die Projektion der Fig. 2 auf die Fläche XOY wählen, wodurch wir die verschiedenen Isothermen von Fig. 2 in einer Fläche erhalten (Fig. 12).

Wir können nicht allein die Zusammensetzung der Lösungen, sondern auch die festen Salze durch einen Punkt in der Fig. 1 darstellen. Im Doppelsalz D_α sind, auf 100 Molekel H_2O, $\frac{100}{\alpha}$ Molekel A und $\frac{100\,p}{\alpha}$ Mol. B. Sei S dieser Punkt, so sind ihre Koordinaten $x = \frac{100}{\alpha}$, $y = \frac{100\,p}{\alpha}$. Der Punkt S liegt also auf einer Linie OP, deren Glei-

chung $y = px$ ist. Ist das Doppelsalz anhydrisch (AB_p), so liegt der Punkt S auf der Linie OP in unendlicher Ferne.

Ebenso lässt sich die Zusammensetzung der Komponenten darstellen. Ist A ein Hydrat ($A(H_2O)_\beta$), dann wird es vorgestellt durch S_1, mit der Abscisse $OS_1 = \frac{100}{\beta}$. Ist A anhydrisch, dann liegt S_1 auf OX in unendlicher Ferne. Auf dieselbe Weise wird B dargestellt durch einen Punkt S_2.

§ 1.

Temperatur-Erhöhung und Erniedrigung einer Lösung mit nur einer festen Phase.

I. Doppelsalz als feste Phase ($AB_p(H_2O)_\alpha$).

In diesem Fall ist das Gleichgewicht ein unvollständig-heterogenes. Die Lösungen gehören zum Zweige II (Fig. 1) der Isotherme. Wie wird diese Lösung von einer bestimmten T ihre Zusammensetzung ändern bei einer Temperaturänderung, wenn sie mit Doppelsalz in Berührung ist?

Sei die Zusammensetzung der Lösung in einem gewissen Punkte q:

$$a \text{ Mol. } H_2O,\ x \text{ Mol. } A,\ y \text{ Mol. } B.$$

Bei einer Änderung von T kann nur stattfinden:

1. Lösung (oder Absetzung) von n Mol. $AB_p(H_2O)_\alpha$,
2. Verdampfung (oder Kondensierung) von n_1 Mol. H_2O.

Wenn man jedoch den freien Raum über der Lösung so klein macht, dass n_1 verschwindet, — oder wenn man durch einen beweglichen Stempel die Dampfmenge konstant hält — so erhält man:

$$(a + n\alpha) \text{ Mol. } H_2O,\ (x + n) \text{ Mol. } A,\ (y + np) \text{ Mol. } B$$

oder in a Mol. H_2O gelöst:

$$\frac{a(x+n)}{a+n\alpha} \text{ Mol. } A \text{ und } \frac{a(y+np)}{a+n\alpha} \text{ Mol. } B.$$

Die neue Lösung wird dargestellt durch einen Punkt r, dessen Koordinaten X und Y bestimmt sind durch:

$$X = \frac{a(x+n)}{a+n\alpha} \qquad Y = \frac{a(y+np)}{a+n\alpha}.$$

Durch Elimination von n erfolgt:

$$Y = \frac{ap - \alpha y}{a - \alpha x} X + \frac{a(y - px)}{a - \alpha x},$$

also die Gleichung einer geraden Linie. Unabhängig von n befindet sich r auf dieser Linie.

Diese Linie geht durch S, welcher der Zusammensetzung des Doppelsalzes entspricht; r befindet sich also auf qS. Daraus erfolgt:

Wenn eine Lösung, mit nur Doppelsalz als feste Phase, zu höheren Temperaturen erwärmt wird, so werden die zu erhaltenen Lösungen dargestellt durch die Punkte einer geraden Linie, welche durch den Punkt geht, welcher die Zusammensetzung des Doppelsalzes angiebt.

Ist das Doppelsalz anhydrisch, so liegt S auf OP in unendlicher Ferne, und verlaufen die Linien alle der Linie OP parallel.

Wird umgekehrt die Lösung abgekühlt, so wird r sich umwandeln in q, unter Ausscheidung von Doppelsalz.

Nimmt man also eine Lösung (neben Doppelsalz), die einem Punkt der Kurve aqb entspricht, so kann man gleich finden, auf welcher Linie die neue Lösung nach einer Temperaturänderung zu liegen kommt, und — wenn die Isotherme dieser neuen Temperatur bekannt ist — so entspricht die neue Lösung dem Durchschnittspunkt dieser Linie mit dieser Isotherme.

In welcher Menge bei dem Übergang von q in r oder umgekehrt das Doppelsalz gelöst oder ausgeschieden wird, lässt sich ausserdem aus der Fig. leicht ableiten.

Nehmen wir an, dass für den Übergang von q nach r in n' Mengen Lösung[1]) n'' Mengen Doppelsalz[2]) sich lösen müssen. Da die Zusammensetzung von Lösung und von Doppelsalz auf 100 Mol. H_2O angegeben ist, so bedeutet dieses, dass so viel zu nehmen ist, dass darin $100\,n'$ und $100\,n''$ Mol. H_2O enthalten sind. Durch eine geometrische Konstruktion lässt sich leicht finden, dass der Punkt r, welcher die neue Lösung darstellt, so gelegen sein muss, dass:

$$Sr : rq = n' : n''$$

und umgekehrt, wenn eine Lösung von r in q übergeht, verhalten sich die Mengen der neuen Lösung und des abgesetzten Doppelsalzes wie $rS : qS$.

Es ist selbstverständlich, dass bei der Temperatur, zu der die Isotherme ab gehört, der Punkt r auch einen Komplex darstellt von rS Men-

---

[1]) Jede Menge = 100 Molekel H_2O mit den darin gelösten Komponenten A und B.

[2]) Jede Menge = 100 Molekel H_2O mit den daran verbundenen Komponenten A und B.

gen Lösung q und von qr Mengen Doppelsalz. Alle derartigen Komplexe von Doppelsalz mit einer der Lösungen, welche zu der Isotherme ab gehören, werden im Dreieck abS gelegen sein.

Wie leicht verständlich, können auch alle Punkte im Dreieck abS übersättigte (also labile) Lösungen bei der Temperatur der Isotherme ab darstellen. Sobald der Zustand stabil wird, wird die Lösung, z. B. r, in Lösung q und in Doppelsalz zerfallen; die Lösung v in Lösung s und Doppelsalz, u. s. w.

II. Eine Komponente als feste Phase.

Betrachten wir die Kurven I und III, so haben wir in I als feste Phase A oder sein Hydrat z. B. $A(H_2O)_\alpha$, und in III B oder $B(H_2O)_\beta$.

Nehmen wir für die Kurve I z. B. den Punkt f, dessen Zusammensetzung ist: a Mol. H_2O, x Mol. A, y Mol. B.

Bei Temperaturerhöhung werden n Mol. Hydrat $(A(H_2O)_\alpha)$ sich lösen. Wenn wir wieder die Dampfmenge konstant halten, werden die Koordinaten X und Y eines Punktes g, welcher die neue Lösung darstellt, bestimmt sein durch:

$$X = \frac{a(x+n)}{a+n\alpha} \qquad Y = \frac{ay}{a+n\alpha},$$

woraus nach Elimination von n erfolgt:

$$Y(a-\alpha x) + \alpha y X = ay,$$

also die Gleichung einer Geraden, die durch den Punkt S_1 geht, welcher die Zusammensetzung des Hydrats $A(H_2O)_\alpha$ angiebt.

Erwärmt man oder kühlt man bis zu bestimmter Temperatur eine Lösung mit nur einer Komponente als feste Phase, so werden die zu erhaltenden Lösungen durch die Punkte einer geraden Linie dargestellt, welche durch den Punkt geht, der die Zusammensetzung des Hydrats angiebt.

Kennt man die Isothermen dieser Temperaturen, so lässt sich wieder auf dieselbe Weise wie oben der Punkt finden, welcher für jede Temperatur die erhaltene Zusammensetzung angiebt. Bei der Temperatur, zu welcher die Isotherme da gehört, umfasst das Dreieck $da\,S_1$ alle Komplexe von Lösung und Komponente A — oder die damit eine gleiche Zusammensetzung habenden übersättigten Lösungen.

Für die Kurve III gilt alles auf dieselbe Weise im Dreieck $eb\,S_2$.

Die Dreiecke $Sa\,S_1$ und $Sb\,S_2$ können auch Komplexe darstellen. Nehmen wir z. B. den Punkt l. Die durch l dargestellte Zusammen-

setzung kann erhalten werden durch Zusammenbringen von lm Teilen Doppelsalz und lS Teilen einer Lösung m. Diese letzte kann jedoch nur als übersättigte Lösung bestehen und kommt in stabiles Gleichgewicht, wenn sie in am Teile der Komponente A und mS_1 Teile der Lösung a zerfällt. Punkt l stellt also in bestimmtem Verhältnis einen Komplex von Doppelsalz, Komponente A und Lösung a dar.

Natürlich ist die gleiche Zusammensetzung auch als übersättigte Lösung denkbar. Wenn dieser labile Zustand ausgelöst wird, so kommt man durch Ausscheidung von Doppelsalz und Komponente stets zur Lösung a zurück. Ähnliches gilt für alle Punkte im Dreieck SaS_1, und im Dreieck SbS_2 für alle Komplexe aus Doppelsalz, Komponente B und Lösung b.

Schliesslich erwähne ich noch, dass aus dem vorigen eine Methode abzuleiten ist, um die Zusammensetzung eines Doppelsalzes oder seinen Wassergehalt zu bestimmen, welche besonders grossen Wert hat, wenn das Doppelsalz nicht ohne Zersetzung von der Lösung getrennt werden kann. Man bereite sich eine Lösung in Gleichgewicht mit Doppelsalz und analysiere einen Teil davon (wodurch man z. B. Punkt q erhält) und dann den Rest der Lösung mit dem anwesenden Doppelsalz zusammen (wodurch man z. B. r erhält). Man ziehe jetzt die Linie qr, deren Lage um so genauer bestimmt ist, je weiter r von q entfernt ist. Dieses lässt sich erreichen, wenn man viel Doppelsalz und wenig Lösung nimmt. Auf ähnliche Weise bestimme man noch eine Linie sv (wobei s nicht auf derselben Isotherme wie q zu liegen braucht). Die beiden Linien schneiden einander in einem Punkte S, und dieser Punkt giebt durch seine Lage die Zusammensetzung des Doppelsalzes an.

Ist das Verhältnis der Molekeln A und Molekeln B schon bekannt, so kennt man schon die Linie OS, und es genügt also, noch die Linie qr zu bestimmen, um den Wassergehalt kennen zu lernen.

§ 2.

Konzentrierung oder Verdünnung einer Lösung bei konstanter Temperatur.

I. Wenn eine der Komponenten als feste Phase anwesend ist, oder auftreten kann.

Es sei eine Lösung gegeben, die beide Komponenten enthält, z. B. p (Fig. 3). Wenn deren Wassergehalt geändert wird, so wird der

Punkt, der diese Lösung darstellt, sich der Linie On entlang verschieben. Bei Verdünnung kommt er näher an O (z. B. nach r), bei Konzentrierung entfernt er sich von O (z. B. nach q).

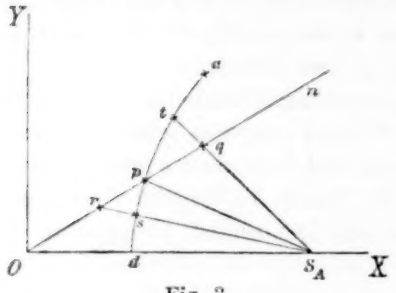


Fig. 3.

Wenn jedoch noch eine Komponente z. B. A als Hydrat $A(H_2O)_a$ anwesend ist, und deren Zusammensetzung der Punkt S_A angiebt, so kann Hydrat sich absetzen oder sich lösen.

Wird Wasser hinzugefügt, dann würde die Lösung z. B. nach r kommen, falls die Menge festen Hydrats sich nicht ändert. Bei dieser Temperatur sind aber nur die Lösungen der Isotherme dpa möglich, so dass die Lösung r durch Lösung des Hydrats in s übergehen muss. Wasserentziehung dagegen würde von p z. B. nach q führen; q ist jedoch eine übersättigte Lösung, so dass die Lösung t entstehen muss, unter Abscheidung von $A(H_2O)_a$. Es folgt daraus:

Bei Verdünnung muss festes Hydrat gelöst, bei Konzentrierung festes Hydrat abgesetzt werden.

Dieser Fall ist der meist vorkommende. Er findet statt, sowohl wenn die Isotherme nach OY sich wendet, als wenn sie sich davon entfernt. Die Sache kann sich jedoch auch ganz anders verhalten.

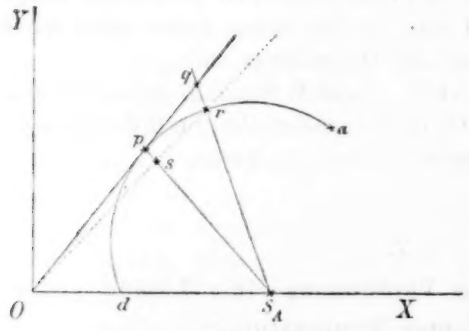


Fig. 4.

Die Isotherme kann z. B. die Form der Fig. 4 besitzen, so dass eine Tangente Op aus O gezogen werden kann. Der Teil dp dieser Isotherme stimmt ganz mit der Isotherme von Fig. 3 überein; der Teil pa verhält sich aber ganz anders. Die Lösung p würde durch Konzentrierung in q, und diese durch Lösung des Hydrats z. B. in r übergehen. Die Lösung r wird umgekehrt durch Verdünnung z. B. in S übergehen, welche Lösung zerfällt in Lösung p und festes Hydrat. In dem Teile pa der Kurve wird also bei Konzentrierung Lösung, bei Verdünnung Absetzung stattfinden.

Dieser merkwürdige Fall ist schon beobachtet, wie in einer bald zu publizierenden Arbeit über das System Fe_2Cl_6, HCl, H_2O beschrieben werden soll.

Sowohl in dem Fall von Fig. 3 als dem von Fig. 4 durchläuft man die Kurven bei fortgesetztem Konzentrieren in der Richtung da.

II. Wenn Doppelsalz als feste Phase anwesend ist, oder auftreten kann.

Herr Meyerhoffer[1]) hat zuerst die Folgerungen, welche sich für diesen Fall aus der verschiedenen Lage der Isothermen des Doppelsalzes ableiten können, besprochen. Ich hatte damals bereits die nach der hier gefolgten Methode gezogenen Folgerungen für mich ausgearbeitet, wollte sie aber insgesamt publizieren. In meinem Nachtrag zu meiner Abhandlung über das Doppelsalz von PbJ_2 mit KJ[2]) habe ich schon gezeigt, wie das Verhalten der Lösungen, die mit Doppelsalz in Berührung sind, bei Konzentrierung oder Verdünnung in ganz einfacher und viel eingehenderer Weise aus meiner Weise von Darstellung der Isothermen sich ableiten lässt. Zu gleicher Zeit habe ich diese Folgerungen genauer formuliert, indem ich zeigte, wie es dreierlei Formen der Doppelsalz-Isothermen geben kann: eine solche, wobei Konzentrierung der Lösung stets Ausscheidung von Doppelsalz zur Folge hat — eine zweite, wobei das umgekehrte stattfindet — eine dritte, wobei zuerst Ausscheidung, nachher Lösung des Doppelsalzes auftritt.

Die zweite und dritte Art der Isothermen müssen eine steigende Richtung haben; bei der dritten tritt die Umkehrung der Erscheinung in demjenigen Punkte der Isotherme auf, wo sie von einer durch O gezogenen Tangente berührt wird. Die graphische Konstruktion, welche diese Verhältnisse verdeutlicht, kann jeder für sich aus dem vorhergehenden leicht ausführen.

Wenn eine Komponente als feste Phase auftritt (voriger Fall), muss der Anfangspunkt der Isotherme selbstverständlich auf der Koordinaten-Axe gelegen sein. Daher kann der Teil dp nie fehlen. Wenn eine Komponente als feste Phase auftritt, sind also nur zweierlei Isothermen möglich: solche, an welche keine Tangente aus O gezogen werden kann (Fig. 3) und wobei Konzentrierung nur Ausscheidung der Komponente hervorbringen kann, und solche (Fig. 4), bei denen Konzentrierung der Lösung auf dem einen Teile Ausscheidung, auf dem anderen Auflösung der Komponente veranlasst.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 643. [2]) Diese Zeitschr. **10**, 474.

Als dritter Fall ist es bei Doppelsalzen noch möglich, dass Konzentrierung der Lösung stets mit Auflösung des Doppelsalzes verknüpft ist. Dieser Fall sollte beim Doppelsalze $PbJ_2.KJ.2H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur auftreten. Und in Wirklichkeit habe ich jetzt sowohl diese Erscheinung, als die umgekehrte (Ausscheidung von Doppelsalz bei Verdünnung), experimentell bestätigt.

Das angegebene Verhalten zeigt sich nur bei den Doppelsalzisothermen, für welche keine unzersetzte Löslichkeit besteht. Diese Isothermen kann man ausserdem bei der Konzentrierung nur in einer bestimmten Richtung durchlaufen. Besteht dagegen Löslichkeit des Doppelsalzes ohne Zersetzung, so kann man sich leicht überzeugen, dass wieder nur zwei Fälle möglich sind: entweder Ausscheidung von Doppelsalz bei der Konzentrierung der anfänglichen Lösung, oder zuerst Ausscheidung und danach Auflösung.

In beiden Fällen wird jedoch die Kurve jetzt nicht mehr in der Richtung von der einen Grenzlösung zur andern durchlaufen, sondern wird ihre Zusammensetzung zu derjenigen der einen oder der anderen Grenzlösung geführt, je nachdem die anfängliche Lösung sich von der reinen Lösung durch einen geringeren oder grösseren Überschuss der einen oder der anderen Komponente unterschied.

III. Wenn Doppelsalz und eine Komponente als feste Phasen anwesend sind.

Die anfängliche Lösung hat in diesem Falle entweder die Zusammensetzung, welche durch a, oder eine, welche durch b (Fig. 1) ausgedrückt wird. Ist nun das Doppelsalz neben reiner Lösung existenzfähig — befinden sich also die Punkte b und a diesseits und jenseits der Linie OS, dann sieht man leicht aus der Figur, dass Konzentrieren der Lösung b zu einem Punkte des Dreieckes SbS_2 führt, also im stabilen Zustande zu Komplexe von Doppelsalz, Komponente B und Lösung b. Die Zusammensetzung der anfänglichen Lösung bleibt also unverändert, bis diese Lösung ganz verdampft ist und nur Doppelsalz und Komponente B übrig geblieben sind (ein Komplex, der durch einen Punkt der Linie SS_2 angegeben ist). Ebenso bleibt die Lösung a ungeändert, indem sie schliesslich zu einem Komplex von Doppelsalz und Komponente A eintrocknet, der durch einen Punkt von SS_1 dargestellt wird.

Liegen dagegen beide Punkte b und a einerseits, z. B. rechts von der Linie OS, so bleibt für die Lösung a die Sache ungeändert. Ein Komplex von Doppelsalz, Komponente B und Lösung b wird aber bei

fortgesetztem Konzentrieren in der Weise geändert, dass sich Doppelsalz ausscheidet, aber die Komponente B gelöst wird. Konzentration der Lösung b würde nämlich zu einem Punkte ausserhalb des Dreieckes SbS_2 führen. Unter Aufnahme von B kann man aber wieder einen Komplex von b und Doppelsalz bekommen. Das Ende der Umsetzung wird in diesem Falle verschieden sein, je nachdem im ursprünglichen Komplex B oder b überwiegt. Überwiegt die Komponente B, so trocknet schliesslich alles zu einem Komplex von B und Doppelsalz ein; überwiegt die Lösung, so verschwindet zunächst B, und es bleibt ein Komplex von b und Doppelsalz übrig, welcher nun durch fortgesetztes Konzentrieren sich weiter ändern kann, indem die Zusammensetzung der Lösung b die Kurve ba durchläuft.

§ 3.

Doppelsalz und Wasser bei konstanter Temperatur.

Die im vorigen Paragraph behandelte Konzentrierung der Lösung kann, ausser durch Verdampfung, auch durch Hinzufügen eines Salzgemisches erzielt werden, welches das gleiche Mischungsverhältnis wie die Lösung besitzt. Dazu gehört also auch der Fall, dass man die Komponenten im Verhältnisse des Doppelsalzes hinzufügt, mit anderen Worten das Doppelsalz in zunehmender Menge in Wasser bringt. Des praktischen Interesses für die Kenntnis des Verhaltens des Doppelsalzes wegen, bespreche ich diesen Fall besonders.

Drei Fälle sind hier möglich:

1. Sei $ebad$ die Isotherme (Fig. 5). Ein wenig Doppelsalz, mit Wasser zusammengebracht, wird ganz gelöst; sei die Lösung r. Hinzufügung von mehr Doppelsalz führt z. B. nach s, und endlich nach c. Noch mehr Doppelsalz würde z. B. nach p führen, aber ein Komplex von dieser Zusammensetzung muss nach § 1 in Doppelsalz (S) und Lösung c zerfallen, und das mehr zugefügte Doppelsalz bleibt als feste Phase anwesend. So lange man noch nicht in c angelangt ist (zwischen O und c), wird zugefügtes Doppelsalz ganz gelöst. In c ist das Verhältnis der Molekeln A und B in der Lösung dem des Doppelsalzes gleich; das Doppelsalz bildet eine reine Lösung.

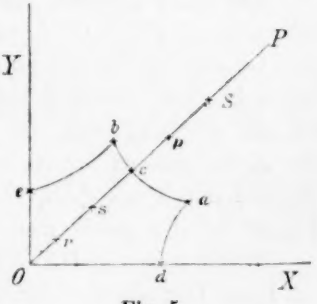


Fig. 5.

2. Ganz anders verhält es sich, wenn die Isotherme die Form *ebad* (Fig. 6) hat. Hier schneidet die Linie *OP* nicht den Zweig *ba* wie in Fig. 5, sondern den Zweig *eb*, wo die Komponente *B* als feste Phase auftritt. Bringen wir jetzt Doppelsalz in Wasser, so erhalten wir zuerst eine Lösung, z. B. *p*, und bei weiterer Hinzufügung kommen wir nach *q*. Während von *O* bis *q* keine feste Phase anwesend ist, die Lösung jedoch das nämliche Verhältnis aufweist, wie das Doppelsalz, so ändert sich die Sache in *q*. Wird hier noch Doppelsalz hinzugefügt, so würden wir nach *r* kommen; dieser Komplex zerfällt in *B* und die Lösung *t*. Haben wir den Komplex *u*, so werden wir die Lösung *v* bekommen; und langen wir mit unserm Komplex in *w* an, so bekommen wir die Lösung *b*. Fügen wir jetzt noch mehr Doppelsalz hinzu, so wird dieses als feste Phase anwesend bleiben; denn der Komplex *g*, welchen wir bekommen würden, zerfällt, wie früher gezeigt (S. 81), in Doppelsalz, Komponente *B* und Lösung *b*.

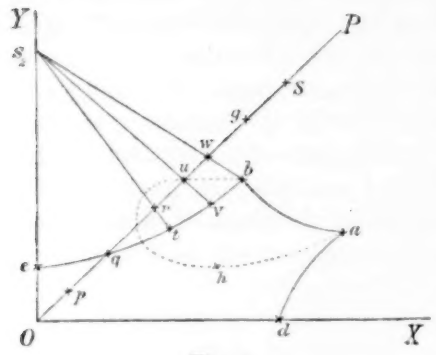


Fig. 6.

Es erfolgt also für diesen Fall, wenn Doppelsalz mit Wasser zusammengebracht wird:

1. Auf *Opq* Bildung von reiner Lösung, ohne feste Phase, 2. auf *qtvb* Zersetzung mit Absetzung der Komponente *B*, 3. im Punkte *b* Zersetzung eines Teiles unter Abscheidung von *B*, indem der andere Teil unzersetzt als feste Phase übrig bleibt.

Das letzte Resultat lässt sich auch ohne graphische Konstruktion erhalten, wie folgt: Genügendes Doppelsalz, in Wasser gebracht, giebt eine Lösung des Zweiges *ab* neben Doppelsalz; dazu müssen jedoch mehr Molekeln *A* in Lösung gehen, als im Doppelsalz vorhanden sind; dieses ist nur möglich, wenn ein Teil des festen Doppelsalzes unter Lösung von *A* zersetzt wird; also bleibt *B* zurück. So erhalten wir als feste Phasen: Doppelsalz $+ B$, sowie auch Lösung *b*. Ein Beispiel dieser Art kommt bei den Isothermen des Systems H_2O, PbJ_2, KJ vor.

Wählt man die *OX*-Axe für *KJ*, die *OY*-Axe für PbJ_2, so wird die Linie *OP*, welche jetzt den Winkel *YOX* halbiert, den Isothermen-Zweig *eqb*, wobei nur PbJ_2 als feste Phase auftritt, schneiden. Bringt man das Doppelsalz $PbJ_2 . KJ . 2\,H_2O$ in Wasser, so findet erst voll-

ständige Lösung von O bis q statt. Da jedoch e sehr nahe an O gelegen, ist Oq auch sehr klein. Bei weiterer Hinzufügung von Doppelsalz wird dieses unter Abscheidung von PbJ_2 zersetzt, während sich die Lösung, der Isotherme entlang, von q bis b ändert. Schliesslich bekommt die Lösung in b eine solche Zusammensetzung, dass das noch beigefügte Doppelsalz nicht mehr zersetzt wird.

Bei anderen Doppelsalzen kann die Menge, welche zuerst unzersetzt in Lösung geht, grösser sein, wenn die Linie Oq eine grössere Ausdehnung erlangt, bevor sie die Isotherme der Komponenten schneidet. Einen solchen Fall hat vor kurzem Bakhuis Roozeboom[1]) beim Doppelsalze $2(NH_4Cl).FeCl_3.H_2O$ beobachtet, das sich bei 15° fast bis zur Sättigung unzersetzt löst.

3. Der dritte Fall, wobei OP nur den Zweig ad schneidet, ist dem vorigen ganz ähnlich; nur tritt jetzt die Komponente A anstatt B auf.

Fassen wir das obige zusammen, so ergiebt sich: wenn Doppelsalz mit Wasser zusammenkommt, wird jedenfalls zuerst eine gewisse Menge unzersetzt in Lösung gehen; bei weiterer Hinzufügung von Doppelsalz kann dagegen dreierlei geschehen: 1. Das Doppelsalz bleibt unzersetzt bis zur Sättigung, wenn OP den Zweig ab schneidet. 2. Es fängt Zersetzung an unter Abscheidung von A, wenn OP den Zweig ad schneidet. 3. Es fängt Zersetzung an unter Abscheidung von B, wenn OP den Zweig eb schneidet.

Hierzu wünsche ich jedoch noch zwei Bemerkungen zu machen. Wenn die Punkte a und b an verschiedenen Seiten der Linie OP liegen, wird die Kurve ab von OP sicher durchschnitten werden. Es fragt sich aber, ob auch in dem Falle, worin die beiden Punkte an derselben Seite liegen (z. B. Fig. 6), der Zweig ab nicht eine solche Krümmung haben könnte, dass sie gleichwohl durch OP geschnitten würde, z. B. wenn sie die Form $buha$ hätte.

In § 4 werde ich beweisen, dass Isothermen dieser Form nicht bestehen können, und dass Doppelsalz also nur in dem Falle neben reiner Lösung bestehen kann, wenn die beiden Endpunkte a und b des mittleren Zweiges an verschiedenen Seiten von OP liegen.

Zweitens will ich darauf hinweisen, dass noch Komplikationen auftreten können, welche in obigen Sätzen nicht berücksichtigt sind, jedoch unmittelbar aus der Betrachtung der Isotherme verständlich sind. Diese Komplikationen können z. B. eintreten, wenn in irgend einem Fall der

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 151. 1892.

Zweig da die Form der Fig. 7 annimmt, so dass OP nicht allein ab, sondern auch noch den Zweig $drsa$ zweimal schneidet. Wir würden alsdann erhalten: zuerst Lösungen von O bis r, wobei die feste Phase fehlt, darnach Lösungen der Kurve rgs, wobei A als feste Phase auftritt. Wenn man die Kurve rgs durchläuft, wird die feste Komponente von r aus erst zunehmen, darnach abnehmen und in s verschwinden. Weitere Hinzufügung von Doppelsalz führt die Lösung von s nach c, wobei wiederum keine feste Phase anwesend ist, während in c zuletzt das Doppelsalz neben seiner reinen Lösung auftritt.

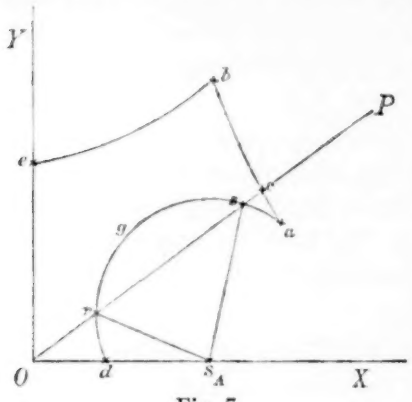


Fig. 7.

In einer späteren Abhandlung wird die Existenz einer derartigen Isotherme experimentell bewiesen werden.

§ 4.

Hinzufügung einer der Komponenten bei konstanter Temperatur.

In welcher Weise die Lösung zweier Salze in Gleichgewicht mit einem der Salze, oder mit Doppelsalz, ihre Zusammensetzung durch fortwährenden Zusatz einer Komponente ändert, ist bereits bei früheren Untersuchungen über Doppelsalze im allgemeinen angegeben. Neulich hat Bakhuis Roozeboom[1]) dieses Verhalten systematisch angegeben für die verschiedenen Mischungstypen, welche Salzpaare aufweisen können. Die oben benutzte graphische Methode kann nun nicht allein dieses Verhalten ganz klar zum Ausdruck bringen, sondern ist zugleich vorzüglich geeignet, um anzugeben, — was bis jetzt im einzelnen nicht entwickelt war — bei welcher Gestalt der Isothermen Zusatz einer Komponente Auflösung oder Ausscheidung der anderen Komponente oder des Doppelsalzes veranlasst.

Betrachten wir die Isotherme der Fig. 1. In d hat man eine Lösung des Hydrates $A(H_2O)^\alpha$. Ein Komplex von dieser Lösung und fester Phase sei durch w angegeben. Fügt man jetzt eine geringe Menge der Komponente B (hier anhydrisch genommen) hinzu, so wird der neue

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 160 u. 161.

Komplex z. B. durch n vorgestellt; er besteht also aus Lösung x und Hydrat $A(H_2O)_a$. Setzt man noch mehr B zu, so kommen wir mit unserm Komplex nach u (Hydrat + Lösung y) und schliesslich nach t (Hydrat + Lösung a).

Durch Zusatz von B hat man also hintereinander alle Lösungen des Zweiges da erhalten.

Fügt man noch mehr B hinzu, so bekommt man einen zwischen t und z gelegenen Komplex, welcher, wie früher gezeigt, aus Doppelsalz, $A(H^2O)_a$ und Lösung a besteht. Die Lösung ändert sich also nicht; nur wird das Hydrat von A durch Zusatz von B in Doppelsalz umgewandelt. Wenn der Komplex in z angelangt ist, besteht er nunmehr allein aus Doppelsalz und Lösung a. Alles $A(H_2O)_a$ ist durch B in Doppelsalz umgewandelt. Weiterer Zusatz führt zu v (Doppelsalz + Lösung s) und endlich zu O (Doppelsalz + Lösung b).

Fügt man jetzt noch mehr B hinzu, so gelangt der Komplex in einen Punkt oberhalb der Linie bS und besteht also aus Doppelsalz, B und Lösung b. Eine weitere Änderung findet nicht statt, denn der Komplex bleibt zwischen S_2bS.

Wir haben also, von der Lösung d neben $A(H_2O)_a$ ausgehend, durch Zusatz von B die Zweige da und ab durchlaufen; von e ausgehend, können wir ebenso durch Zusatz von A die Zweige eb und ba durchlaufen.

Man kann also, durch Zusatz der einen Komponente zur gesättigten Lösung der anderen, jedesmal nur zwei der drei Kurven, welche die Isotherme bilden, durchlaufen. Untersuchen wir jetzt näher, ob bei diesem Zusatz die andere Komponente oder das Doppelsalz sich ausscheidet oder sich löst.

I. Wenn eine Komponente als feste Phase auftritt.

Das Verhalten ist wiederum völlig bestimmt durch die Gestalt der Isotherme. Ich nehme zuerst als Beispiel das System H_2O, PbJ_2, KJ. Die Kurve, bei der KJ als feste Phase auftritt, hat die Form der Figur 8.

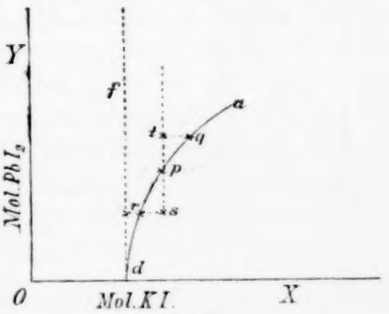


Fig. 8.

Wird PbJ_2 der Lösung p zugesetzt, so kommt die Lösung z. B. nach t, welche dann durch Lösung von KJ in z. B. q übergeht. Die Komponente PbJ_2 erhöht also die Löslichkeit des KJ. Hat dagegen

die Kurve die Form der Fig. 9, so wird durch Zusatz von B die Lösung p in t übergehen, welche unter Absetzung von A in q übergeht. In diesem Fall wird die Löslichkeit von A also durch Zusatz von B erniedrigt. Ein Beispiel dieser Art liefert, bei 0°, das System H_2O, KCl, $CuCl_2$ auf dem Zweig, wo KCl als feste Phase auftritt. Wird alles wieder auf 100 Molekel H_2O bezogen, so ist $Od = 7{\cdot}4$ Molekel KCl, und die Koordinaten von a sind: $x = 5{\cdot}2$ Molekel KCl, $y = 4{\cdot}15$ Molekel $CuCl_2$. Der Wert Od ist aus der Löslichkeit von KCl bei 0° berechnet, die Werte von x und y sind den Bestimmungen von Meyerhoffer[1]) entnommen.

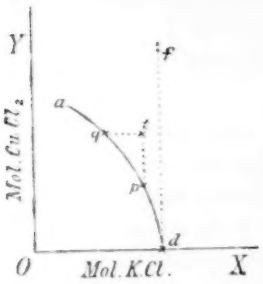


Fig. 9.

Hat man also eine gesättigte Lösung von KCl, so wird Zusatz von $CuCl_2$ Chlorkalium aus der Lösung verdrängen. Ähnliches geschieht auch, wenn $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (das bei 0° bestehende Hydrat) zugesetzt wird. Von p ausgehend, wird t dann nicht mehr auf einer Linie parallel zu OY zu liegen kommen, sondern auf einer Linie, welche von p nach dem Punkte geht, der, auf OY gelegen, die Zusammensetzung von $CuCl_2 . 2H_2O$ angiebt. t nähert sich also etwas mehr dem Zweige ap, bleibt aber noch, wie leicht einzusehen, an derselben Seite der Kurve.

Es kann noch ein dritter Fall vorkommen, wenn die Isotherme nicht, wie in den beiden vorhergehenden Fällen, ganz an einer Seite der Linie df, sondern diese schneidet[2]) (Figur 10). Diese Form ist schon bei der Kurve von $Fe_2Cl_6 . 6H_2O$ aufgefunden, wenn HCl zugefügt wird (s. Seite 83). Wird HCl in die reine Lösung d eingeführt, so müsste diese Lösung z. B. nach t kommen; sie geht in p über unter Abscheidung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Dieser Vorgang findet statt über die Strecke dq, wenn q der Berührungspunkt einer vertikalen Tangente an der Kurve ist. Wird in die Lösung

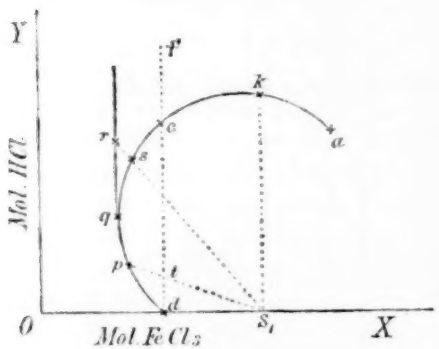


Fig. 10.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 641. 1892. [2]) Ob auch die Kurve von d aus zuerst zur rechten, nachher zur linken Seite von df laufen kann, bleibe dahingestellt.

q HCl eingeführt, so kommt sie z. B. nach r, welche durch Auflösung von $FeCl_3.6H_2O$ in s übergeht.

Es ergiebt sich daraus: Zusatz von HCl zu einer Lösung, die mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ im Gleichgewicht ist, wird zuerst Absetzung, nachher Lösung des Hydrats veranlassen. Die Löslichkeit von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ wird also durch wenig HCl erniedrigt, durch mehr HCl erhöht.

Es ist leicht einzusehen, dass wir von einer Lösung, die zum Teile $dpqk$ gehört, ausgehend, durch Zusatz von HCl nur bis in K kommen können, und nie in den Teil Ka. Es wird in einer spätern Abhandlung hierauf zurückgekommen werden.

Es giebt mehrere Beispiele der drei Isothermen-Formen, nach den Angaben von Engel[1]), welcher ausgedehnte Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzen in Salzsäure verschiedener Stärke anstellte. Tragen wir auf der OY-Axe die Molekel HCl, auf der OX-Axe die Molekel Salz (nach den Zahlen von Engel) auf, so bekommt man für $HgCl_2$ und Cu_2Cl_2 Isothermen der Form Fig. 8; die zugefügte HCl erhöht also die Löslichkeit dieser Salze. Bei den Systemen, in welchen neben H_2O und HCl noch $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $LiCl$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_2$, $CrCl_3$ anwesend sind, giebt es Isothermen der Form von Fig. 9. Zusatz von HCl erniedrigt die Löslichkeit dieser Salze. Isothermen der Form von Fig. 10, wobei die Löslichkeit durch Zusatz von HCl zuerst erniedrigt und danach erhöht wird, kommen vor bei den Systemen von $SnCl_2$ oder $CuCl_2$ oder $CoCl_2$ mit H_2O und HCl. Die Kurven von Engel sind jedoch nicht ohne weiteres mit den meinigen zu vergleichen, weil er die gelösten Bestandteile auf 10 cc Lösung bezogen hat.

II. Wenn Doppelsalz als feste Phase auftritt.

Das Verhalten ist wieder ganz bestimmt durch die Gestalt der Isotherme. Nehmen wir als Beispiel das Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$, dessen Lösungen in Fig. 11 dargestellt sind. S ist darin der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Doppelsalzes angiebt.

Hierbei kommen drei verschiedene Typen von Isothermen vor: ba, $b'a'$, $b''a''$. Betrachten wir zuerst die Isotherme ba. Hinzufügung von KJ zu der Lösung b, die im Gleichgewicht mit Doppelsalz steht, würde ihre Zusammensetzung z. B. nach k bringen; um das Gleichgewicht mit dem Doppelsalz wieder herzustellen, muss sie unter Lösung von Doppelsalz in l übergehen. Fügen wir zu der Lösung l noch mehr KJ,

[1]) Ann. de Chim. Phys. (6) **13**, 370 und **17**, 338.

so können wir die Zusammensetzung n erlangen und durch Auflösung von Doppelsalz zu der Lösung a uns bewegen. Man durchläuft also durch Hinzufügen von KJ die Isotherme von b nach a, und dabei wird fortwährend Doppelsalz gelöst. Derartige Isothermen kommen beim genannten Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur vor.

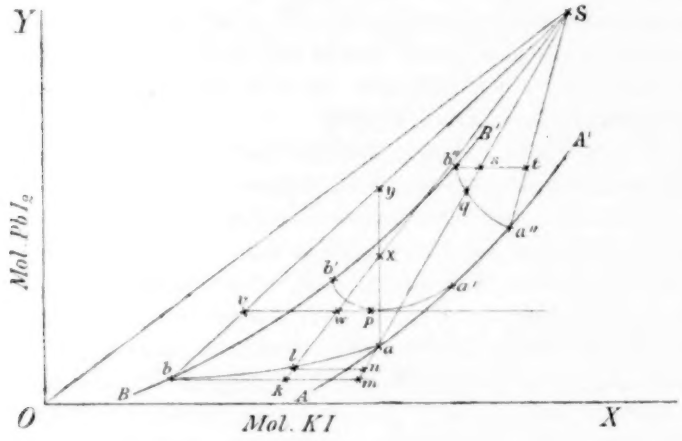


Fig. 11.

Oberhalb 200° treten dagegen Isothermen der Form $b''a''$ auf. Fügt man jetzt zu der Lösung b'' KJ, so bekommt man z. B. die Lösung s, welche durch Ausscheidung von Doppelsalz in q übergehen wird. Durchläuft man die Isotherme von b'' nach a'', so wird stetig Doppelsalz abgesetzt [1]).

Auf der Isotherme $b'a'$ dagegen, an die man in p eine an OX parallele Tangente ziehen kann, bekommt man, wie leicht einzusehen, wenn man die verschiedenen Punkte von b' nach a' durch Hinzufügen von KJ realisiert, zuerst Absetzung von Doppelsalz, bis die Lösung nach p gekommen ist, und danach Auflösung von Doppelsalz.

Der Unterschied bei den drei Isothermen gleicht demjenigen, welchen wir in § 2 besprochen haben, bezüglich des Verhaltens beim Konzentrieren der Lösung. Nur fallen die Grenzen, wo Ausscheidung und Auflösung aufeinander folgen, in beiden Fällen nicht zusammen.

Bei Konzentrierung wurde diese Grenze angegeben durch den Berührungspunkt der aus O gezogenen Tangente, bei Hinzufügung von KJ dagegen durch den Berührungspunkt einer horizontalen Tangente.

[1]) Diese Form der Isotherme ist die gewöhnlich vorkommende bei den bis jetzt untersuchten Doppelsalzen.

Man kann die Isothermen auch durchlaufen, indem man auf der Kurve AA' beginnt. Hat man die Lösung a, so wird man durch Hinzufügung von PbJ_2, z. B. nach x kommen, welche Lösung unter Ausscheidung von Doppelsalz in l übergehen wird. Ist man durch PbJ_2 Zusatz nach y gekommen, so wird diese Lösung unter Ausscheidung von Doppelsalz in b übergehen. Experimentell habe ich mich überzeugt, dass sich aus der Lösung a durch Zusatz von PbJ_2 Doppelsalz absetzt. In dieser Hinsicht sind die drei angegebenen Isothermen nicht verschieden, weil sie ganz zur linken Seite der aus a, a', a'' gezogenen Vertikalen gelegen sind.

Käme der Fall vor, dass die Isotherme rechts von der Linie ay sich befindet, oder dass man an ihr eine vertikale Tangente ziehen kann, so ist es klar, dass im ersten Fall, durch Zusatz von PbJ_2, Auflösung von Doppelsalz erfolgen müsste, im zweiten Fall zuerst Absetzung, nachher Auflösung. Beispiele von dergleichen Fällen sind aber bis jetzt nicht bekannt.

Ich will jetzt noch beweisen, dass, wenn die beiden Endpunkte a und b der Isotherme an derselben Seite der Linie OS liegen, die Isotherme nie die Linie OS schneiden kann. Hat man nämlich die Lösung b und Doppelsalz, so wird man diesen Komplex durch einen Punkt v auf bS darstellen können. Fügt man jetzt die Komponente A (im vorigen Fall also KJ) hinzu, so wird der Komplex z. B. nach w kommen. Dieser Komplex besteht also aus Doppelsalz und einer Lösung, welche auf der Linie Sw gelegen ist. Alle Lösungen, welche wir, von b ausgehend, durch Hinzufügung von A erhalten können, liegen also auf durch S gehenden Linien zwischen den beiden Linien bS und aS. Die ganze Isotherme ba muss also zwischen den beiden Linien liegen.

Hat man $A.aH_2O$ anstatt A hinzugefügt, so würde der Komplex sich nicht der Linie vw entlang geändert haben, sondern der Linie entlang, welche durch v und durch den Punkt auf OX geht, welche die Zusammensetzung von $A.aH_2O$ angiebt. Man erhält jedoch auf diese Weise dasselbe Resultat.

In § 3 habe ich schon bewiesen, dass Doppelsalz nur dann allein neben reiner Lösung bestehen kann, wenn die Linie OS die Isotherme ab schneidet; dieses ist also nur der Fall, wenn die beiden Endpunkte der Isotherme an verschiedenen Seiten der Linie OS sich befinden.

In Fig. 11. wird man also nie reine Löslichkeit dieses Doppelsalzes haben, und nach § 3 allein Absetzung der Komponente B.

Doppelsalz kann also nur in dem Temperaturintervall neben reiner Lösung bestehen, in welchem die Kurven AA' und BB' an verschiedenen Seiten der Linie OS auftreten. Dieses ist auch überall der Fall gewesen, wo Doppelsalz neben reiner Lösung experimentell gefunden ist, z. B. bei Astrakanit (durch Herrn Roozeboom) und bei $CuCl_2.KCl$ (durch Herrn Meyerhoffer).

§ 5.

Umwandlung eines Doppelsalzes in ein anderes.

Wie bekannt, giebt es Beispiele, dass zwei Körper mit Wasser verschiedene Doppelsalze bilden. Die Bedingungen der Existenz mehrerer Doppelsalze sind aber bis jetzt nur in einzelnen Fällen einigermassen untersucht, nämlich die Umwandlung von $CuCl_2.2KCl.2H_2O$ in $CuCl_2.KCl$ [1]) und diejenige von $PbJ_2.KJ.2H_2O$ in $PbJ_2.KJ.{}^1/_2H_2O$ [2]).

Im allgemeinen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. das Doppelsalz $A.nB.\alpha H_2O$ wird umgewandelt in $A.nB.\beta H_2O$, wobei nur der Wassergehalt sich ändert;
2. $A.nB.\alpha H_2O$ wird in $A.mB.\beta H_2O$ umgewandelt, wobei also nicht allein der Wassergehalt, sondern auch das Verhältnis zwischen den Komponenten A und B sich ändert.

Als Beispiel der zweiten Umwandlung hat man die Kaliumkupferchlorüre, als Beispiel der ersten wahrscheinlich die Kaliumbleijodüre [3]).

In beiden Fällen wird eine Umwandlung bei bestimmter Temperatur nur neben einer bestimmten Lösung stattfinden, sowohl wenn man das Gleichgewicht der beiden Doppelsalze mit Lösung unter Atmosphärendruck als neben Wasserdampf unter eigenem Drucke betrachtet. Im ersten Fall hat man drei Phasen bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke, im letzteren vier Phasen bei konstanter Temperatur. Jedenfalls müssen daher die Verhältnisse der drei Komponenten in der Lösung völlig bestimmt sein. Die graphische Darstellung dieser Lösungen bei verschiedenen Temperaturen muss daher eine Kurve geben, die in Fig. 2 auf der Fläche II gelegen ist, welche die Lösungen darstellt, die mit Doppelsalz allein im Gleichgewicht sind. Ich werde diese Kurve die

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 97.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 471.

[3]) Es steht noch nicht fest, dass das Verhältnis $\frac{PbJ_2}{KJ}$ in beiden Hydraten das nämliche ist.

Umwandlungskurve nennen, oder die Kurve $D_\alpha + D_\beta$. Sie bildet die Begrenzung der Flächen der Doppelsalze D_α und D_β und muss in je einem bestimmten Punkte mit den Kurven AA' und BB' zusammentreffen.

Es fragt sich jetzt, welche Lage diese Umwandlungskurve haben kann. Bei den folgenden Ableitungen werde ich stets ihre Projektion auf der Fläche XOY benutzen, siehe Fig. 12, wenn keine andere angegeben ist.

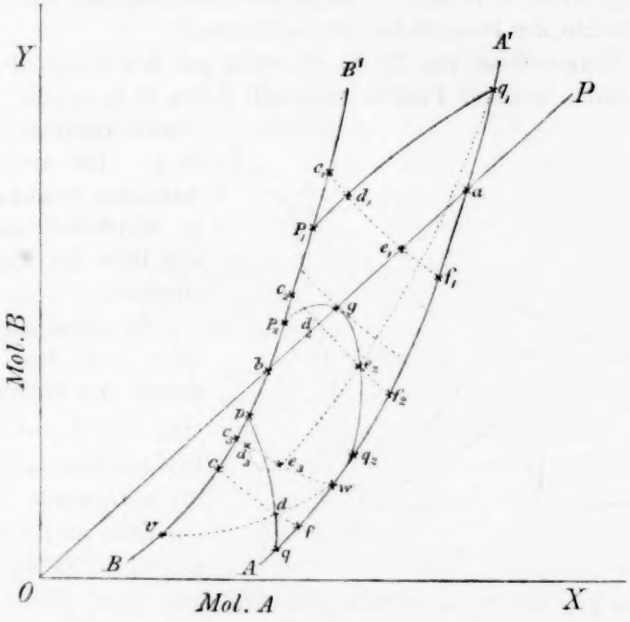


Fig. 12.

1. Betrachten wir zuerst den ersten Fall, die Umwandlung von $D_\alpha = A.nB.\alpha H_2O$ in $D_\beta = A.nB.\beta H_2O$, wobei $\alpha > \beta$. Die Punkte S_α und S_β, welche die Zusammensetzungen der Doppelsalze D_α und D_β angeben, werden also auf einer Linie, die durch O geht, liegen (Fig. 13). Ebenso werden die Punkte S_γ und S_ϑ, welche die Zusammensetzungen der Salzkomponenten angeben, auf den Axen OX und OY liegen. Wären diese Komponenten wasserfrei, so befänden sich diese Punkte in unendlicher Ferne.

Es sind nun mehrere Richtungen der Umwandlungskurve möglich, je nachdem die Kurven AA' und BB' (Fig. 12) an der einen oder anderen Seite oder beiderseits von OP gelegen sind. Um ihre Lage

näher zu bestimmen, will ich zuerst einen Weg gehen, welchen Herr Bakhuis Roozeboom mehrmals zur Bestimmung der Richtung der Kurven eingeschlagen hat, welche in einem Quadrupelpunkte zusammenkommen. Dabei wird vorausgesetzt, dass D_β bei höheren und D_α bei niedrigeren Temperaturen besteht, und dass man also in jedem Punkte der Umwandlungskurve durch Wärmezufuhr aus dem Gebiete von D_α in dasjenige von D_β übergeht. Nach Analogie mit den bekannten Umwandlungen verschiedener Hydrate bei einfachen Salzen ist diese Voraussetzung zweifellos erfüllt, so lange die Umwandlungen unterhalb der Schmelzpunkte der Doppelsalze sich vollziehen.

Die Umwandlung von D_α in D_β wird auf der Kurve AA' stattfinden können, in einem Punkte unterhalb OP, z. B. in q, oder in einem Punkte oberhalb OP, z. B. in q_1. Die Art der Umwandlung, welche in q oder q_1 stattfindet, werde ich mit Hilfe der Fig. 13 bestimmen.

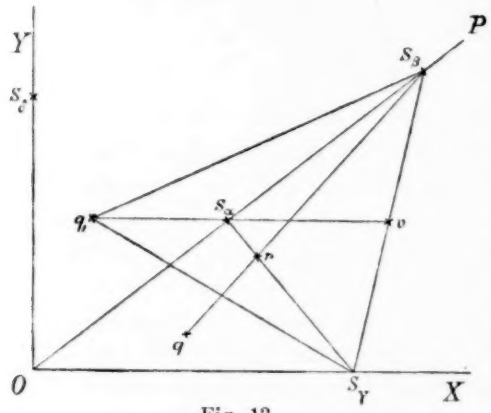


Fig. 13.

In q hat man, abgesehen von dem Wasserdampf, die Phasen:

D_α, D_β, A und Lösung.

Bei der Umwandlung von D_α in D_β werden sich also nur diese an der Reaktion beteiligen. Ziehen wir jetzt die Linien $q s_\beta$ und $s_\gamma s_\alpha$, so schneiden sich diese in r. Dieser Punkt r entspricht also entweder einem Komplex von D_β und Lösung q, oder einem Komplex von D_α und A. Es kann also aus $D_\alpha + A$ gebildet werden: D_β nebst Lösung q und umgekehrt.

Mit Rücksicht auf die Annahme, dass D_α durch Wärmezufuhr in D_β umgewandelt wird, erhält man also:

$$D_\alpha + A \rightleftarrows D_\beta + \text{Lösung } q \text{ [1])}.$$

Um die Umwandlung in q_1 zu bestimmen, ziehe ich die Linien $s_\beta v s_\gamma$ und $q_1 s_\alpha v$. Da D_α einen Komplex von q_1 und v, und v einen Komplex von D_β und A darstellt, ist D_α also als ein Komplex von q_1, D_β und A

[1]) Man kann diese Umwandlung auch ohne Figur in der Weise bestimmen, dass man fragt, auf welche Weise das Wasser, welches bei der Dehydratation des Doppelsalzes D_α frei wird, sich umbilden kann zur Lösung q.

zu betrachten. Wir erhalten also in q_1 die Umwandlungsgleichung:

$$D_\alpha \rightleftarrows D_\beta + A + \text{Lösung } q_1.$$

Auf ähnliche Weise kann man die möglichen Umwandlungen auf der Kurve BB' bestimmen, je nachdem sie einer- oder andererseits von OP gelegen ist. Da hier aber statt A die Komponente B anwesend ist, muss man in Figur 13 anstatt s_γ den Punkt s_δ nehmen.

In einem Punkte unterhalb OP, z. B. in p, erhält man:

$$D_\alpha \rightleftarrows D_\beta + B + \text{Lösung } p$$

und in einem Punkte oberhalb OP, z. B. in p_1:

$$D_\alpha + B \rightleftarrows D_\beta + \text{Lösung } p_1.$$

Fassen wir das obige zusammen, so haben wir in Figur 12 in einem Punkte der Umwandlungskurve:

für einen Punkt auf Aa die Reaktion $D_\alpha + A \rightleftarrows D_\beta + \text{Lösung}$,
„ „ „ „ aA' „ „ $D_\alpha \rightleftarrows D_\beta + A + \text{Lösung}$,
„ „ „ „ Bb „ „ $D_\alpha \rightleftarrows D_\beta + B + \text{Lösung}$,
„ „ „ „ bB' „ „ $D_\alpha + B \rightleftarrows D_\beta + \text{Lösung}$.

Wir können jetzt die anfängliche Richtung der Umwandlungskurve, ausgehend von einem Punkt von AA' oder BB', hieraus ableiten.

Nach der Reaktion, die in einem Punkte von Aa stattfindet:

$$D_\alpha + A \rightleftarrows D_\beta + \text{Lösung},$$

kann man bei höherer Temperatur entweder D_α oder A zum Verschwinden bringen. Verschwindet A, so erhält man bei höherer Temperatur: D_α, D_β und Lösung, kommt also auf die Umwandlungskurve.

Also: von einem Punkte des Kurventeils Aa aus geht die Umwandlungskurve nach höheren Temperaturen. Wenn wir einen Punkt auf dem Kurventeile aA' nehmen, so ist dagegen die Reaktion:

$$D_\alpha \rightleftarrows D_\beta + A + \text{Lösung}.$$

Hieraus folgt, dass bei niedrigeren Temperaturen A verschwinden kann und D_α, D_β und Lösung auftreten. Die Umwandlungskurve geht also von einem Punkte der Kurve aA' aus nach niedrigeren Temperaturen.

Wir können ähnliche Untersuchungen für Punkte der Kurventeile Bb und bB' anstellen, und die Resultate zusammenfassend erhalten wir: Die Umwandlungskurve geht

von einem Punkte auf Aa aus nach höheren Temperaturen,
„ „ „ „ aA' „ „ niedrigeren „
„ „ „ „ Bb „ „ niedrigeren „
„ „ „ „ bB' „ „ höheren „

Liegen also die Endpunkte der Umwandlungskurve beide unterhalb OP, z. B. in p und q, so wird die Umwandlungskurve pq von q aus nach

höheren und von p aus nach niedrigeren Temperaturen verlaufen müssen. Die niedrigste Temperatur, bei welcher die Umwandlung von D_α in D_β möglich ist, tritt also in q neben der Komponente A auf; die höchste Temperatur in p neben der Komponente B.

Ebenso wird, wenn die beiden Endpunkte der Umwandlungskurve auf den Kurven AA' und BB' oberhalb der Linie OP liegen, die Umwandlungskurve eine Lage wie $p_1 q_1$ haben; denn von p_1 aus muss sie nach höheren und von q_1 aus nach niedrigeren Temperaturen laufen.

Als Endresultat erlangen wir also:

Unterhalb OP hat die Umwandlungskurve die Lage qp
oberhalb „ „ „ „ „ „ $q_1 p_1$.

Es kann aber noch ein dritter Fall auftreten: der eine Endpunkt der Umwandlungskurve kann unterhalb, der andere oberhalb der Linie OP liegen.

Ehe ich diesen Fall näher untersuche, werde ich die Lage der Umwandlungskurven pq und $p_1 q_1$ noch auf eine andere Weise bestimmen. Wenn nämlich pq die Kurve $D_\alpha + D_\beta$ ist, so wird man unter der nämlichen Voraussetzung wie oben, dass D_β bei höheren, D_α bei niedrigeren Temperaturen besteht, auf einer Isotherme, cdf, Fig. 12, welche die Kurve $D_\alpha + D_\beta$ in d schneidet, in cd nur D_α, in d D_α und D_β, und in df nur D_β haben. Da D_α in cd und D_β in df besteht, werden die Teile cd und df in d mit einem Knick aneinander schliessen.

Hätte die Umwandlungskurve eine andere Lage, z. B. vw, so würde in cd nur D_β und in df nur D_α bestehen. Da man nun die Isotherme in der Richtung cf durchläuft durch Zusatz der Komponente A, müsste im ersten Fall durch Hinzufügung der Komponente A in d D_α in D_β sich umwandeln.

Im zweiten Fall müsste sich dagegen durch Hinzufügung von A in d, D_β in D_α umwandeln.

Die Lage der Umwandlungskurve kann daher ebenfalls durch Beantwortung der Frage bestimmt werden: Wird in d, wo D_α und D_β nebeneinander bestehen, durch Hinzufügung von A D_α in D_β oder D_β in D_α umgewandelt?

Man kann diese Frage am leichtesten mit Hilfe einer Figur lösen.

In Fig. 14 habe ich die Isotherme cdf gezeichnet. Nehmen wir an, dass ein Komplex der Lösung d und D_α durch l dargestellt wird. Durch Hinzufügung von A wird der Komplex m entstehen, welcher aus D_β und der Lösung d besteht. In d wird also durch Hinzufügung von A D_α in D_β umgewandelt; im Zweige cd besteht dann nur D_α und in df

nur D_β; die Umwandlungskurve muss in diesem Falle die Lage pq haben.

Auf ganz ähnliche Weise kann man die Lage der Kurve $p_1 q_1$ bestimmen. Es ist nur die Frage: Wird auf der Isotherme $c_1 d_1 f_1$ in dem Teil $c_1 d_1$ D_α oder D_β bestehen? Besteht in $c_1 d_1$ D_β, so wird die Umwandlungskurve die Lage $p_1 q_1$ haben; besteht aber in $c_1 d_1$ D_α, so würde sie eine andere Lage haben.

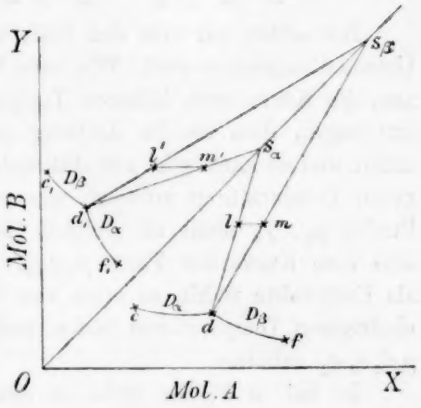


Fig. 14.

In Fig. 14 ist l' ein Komplex von D_β und der Lösung d_1; dieser Komplex wird durch Hinzufügung von A in m' übergehen, also in D_α und Lösung d_1. In der Lösung d_1 wird also durch Hinzufügung von A D_β in D_α umgewandelt; in $c_1 d_1$ besteht also nur D_β, und die Umwandlungskurve muss in diesem Falle die Lage $p_1 q_1$ haben.

Es giebt wahrscheinlich[1]) ein Beispiel einer Umwandlungskurve der Lage pq bei dem Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$. Die Umwandlung in $(PbJ_2.KJ)^2H_2O$ scheint auf der Kurve AA', Fig. 15 (feste Phasen: Doppelsalz und KJ), in q anzufangen bei $+170^0$ und in p auf der Kurve BB' (feste Phasen; Doppelsalz und PbJ_2) zu endigen bei $+190^0$.

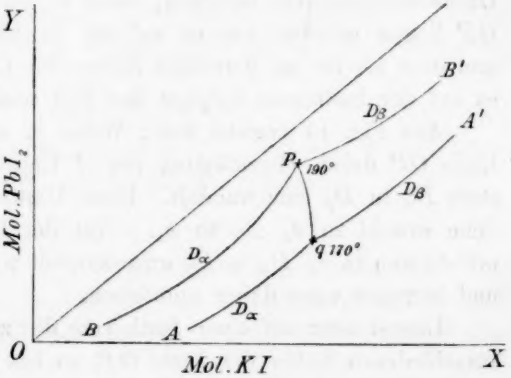


Fig. 15.

Wir haben bis jetzt noch angenommen, dass die beiden Punkte, wo die Umwandlung auf der Kurve AA' und BB' stattfindet, an derselben Seite der Linie OP lagen, und so die Umwandlungskurven pq und $p_1 q_1$ erhalten.

[1]) Wahrscheinlich in doppeltem Sinne. Zuerst weil nicht feststeht, ob in D_α und D_β die Verhältnisse der Jodüre die gleichen sind; zweitens weil experimentell die Temperatur der Endpunkte noch nicht genau bekannt sind.

Ich werde jetzt den Fall besprechen, dass die beiden Punkte an verschiedenen Seiten der Linie OP liegen. Wir könnten dabei noch zwei Fälle unterscheiden (siehe Fig. 12):

1. die Punkte sind p_2 und q_2,
2. „ „ „ p und q_1.

Betrachten wir erst den Fall, wobei p_2 und q_2 die Endpunkte der Umwandlungskurve sind. Wie oben bewiesen, muss dann, von p_2 und q_2 aus, die Kurve nach höheren Temperaturen verlaufen; dieses will aber nur sagen, dass sie im Anfang nach höheren Temperaturen laufen muss, und es kann sehr gut stattfinden, dass sie sich später nach niedrigeren Temperaturen umbiegt, was notwendig geschehen muss, wenn die Punkte p_2, q_2 nicht zu gleichen Temperaturen gehören. Man erhält also eine Kurve der Form $p_2 g q_2$. Wenn man die Punkte p und q_1 als Endpunkte wählt, so muss von beiden Punkten aus die Kurve nach niedrigeren Temperaturen laufen, und könnte sie deshalb nur die Gestalt $p d_3 e_3 q_1$ erhalten.

In beiden Fällen giebt es also Isothermen, z. B. $c_2 d_2 e_2 f_2$ und $c_3 d_3 e_3 w$, auf denen zwei Umwandlungspunkte vorkommen, nämlich die Punkte d_2 und e_2 auf der ersten und d_3 und e_3 auf der zweiten Isotherme.

Ich werde jetzt beweisen, dass, wenn auf einer Isotherme zwei Umwandlungspunkte bestehen, diese an verschiedenen Seiten der Linie OP liegen müssen, wie es auf der Isotherme $c_2 d_2 e_2 f_2$ der Fall ist, und dass sie nie an derselben Seite oder Linie OP liegen können, wie es auf der Isotherme $c_3 d_3 e_3 w$ der Fall sein würde.

Aus Fig. 14 ergiebt sich: Wenn in einem Punkte unterhalb der Linie OP durch Hinzufügung von A Umwandlung stattfindet, so wird stets D_α in D_β umgewandelt. Diese Umwandlung ist die einzig mögliche sowohl in d_3 als in e_3. Auf der Isotherme $c_3 d_3 e_3 w$, Fig. 12, müsste nun in d_3 D_α in D_β umgewandelt werden, in e_3 aber D_β in D_α, und letzteres wäre daher unmöglich.

Liegen aber auf einer Isotherme die zwei Umwandlungspunkte an verschiedenen Seiten der Linie OP, so hat man nach Fig. 16 bei Hinzufügung von A: in d_2 oberhalb OP Umwandlung von D_β in D_α, und in e_2 unterhalb OP von D in D_β. Dieses Ergebnis stimmt mit der Lage der Isotherme $c_2 d_2 e_2 f_2$ überein, denn von c_2 ausgehend hat man da zuerst D_β, in d_2 Umwandlung in D_α, welches bis e_2 bestehen bleibt, wo es wiederum in D_β umgewandelt wird. Die Umwandlungskurve kann also nur die Lage $p_2 g q_2$ haben, wobei g eine Maximaltemperatur ist.

Es ist Herr Professor Lorentz, welcher mich auf die Möglichkeit dieser Form der Umwandlungskurve $p_2 g q_2$ aufmerksam gemacht hat, nachdem er sie aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet hatte[1]). Dazu bewies er, dass die Umwandlungskurve $p_2\, g\, q_2$ die Isotherme, welche durch g geht, in diesem Punkte berührt. Mit seiner Erlaubnis teile ich letzteren Beweis hier mit

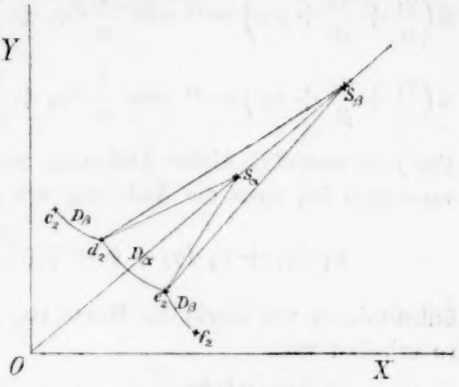


Fig. 16.

Nehmen wir zwei Doppelsalze $A.B.\alpha H_2O$ und $A.B.\beta H_2O$[2]). Auf der Umwandlungskurve haben wir demnach Gleichgewicht zwischen folgenden Phasen:

I. ein festes Hydrat, enthaltend auf 1 Mol. H_2O $\frac{1}{\alpha}$ Mol. A und $\frac{1}{\alpha}$ Mol. B,

II. „ „ „ „ „ „ „ $\frac{1}{\beta}$ Mol. A und $\frac{1}{\beta}$ Mol. B,

III. eine Lösung, enthaltend „ „ „ x Mol. A und y Mol. B.

Setzen wir die thermodynamischen Potentiale bei konstantem Drucke für die Menge dieser drei Phasen, welche jede 1 Molekel H_2O enthalten, gleich

$$\psi_1,\ \psi_2 \text{ und } \varphi,$$

und nehmen wir an, dass diese Mengen resp. q_1, q_2 und p mal anwesend sind, so ist das ganze thermodynamische Potential

$$q_1\, \psi_1 + q_2\, \psi_2 + p\varphi. \qquad (1)$$

Es sind jetzt q_1, q_2, p, x und y veränderlich: φ ist jedoch nur eine Funktion von x und y. Die Änderungen der fünf Grössen sind nämlich daran gebunden, dass die Mengen von H_2O, A und B konstant bleiben müssen. Also:

---

[1]) Siehe darüber eine bald zu veröffentlichende Abhandl. des Herrn v. Rijn v. Alkemade.

[2]) Einfachheitshalber ist ein Verhältnis $A/B = 1$ angenommen. Dies beeinträchtigt die Allgemeinheit der Ableitung nicht, da jedes andere Doppelsalz auf diese Formel durch geeignete Wahl der Molekulargrösse einer der Komponenten zurückgeführt werden kann.

$$d(q_1 + q_2 + p) = 0 \tag{2}$$

$$d\left(\frac{q_1}{\alpha} + \frac{q_2}{\beta} + px\right) = 0 \text{ oder } \frac{1}{\alpha}dq_1 + \frac{1}{\beta}dq_2 + xdp + pdx = 0 \tag{3}$$

$$d\left(\frac{q_1}{\alpha} + \frac{q_2}{\beta} + py\right) = 0 \text{ oder } \frac{1}{\alpha}dq_1 + \frac{1}{\beta}dq_2 + ydp + pdy = 0. \tag{4}$$

Für jede unendlich kleine Änderung, welche mit diesen Bedingungen zu vereinigen ist, muss die Änderung von (1) gleich null sein, d. h.

$$\psi_1 dq_1 + \psi_2 dq_2 + \varphi dp + p\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}dy\right) = 0.$$

Substituieren wir hierin die Werte von pdx und pdy aus (3) und (4), so erhalten wir:

$$\left(\psi_1 - \frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)dq_1 + \left(\psi_2 - \frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)\partial q_2 + \left(\varphi - x\frac{\partial\varphi}{\partial x} - y\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)dp = 0.$$

Nennen wir jetzt die Koëffizienten A, B und C, so wird die Gleichung:

$$Adq_1 + Bdq_2 + Cdp = 0.$$

Substituiert man in dieser Gleichung den Wert von dp aus (2), so erhalten wir:

$$(A - C)dq_1 + (B - C)dq_2 = 0,$$

und da dieses für alle Werte von dq_1 und dq_2 durchgeht, erhalten wir die Gleichgewichtsbedingungen:

$$A = C \quad \text{und} \quad B = C$$

oder

$$\varphi - \left(x - \frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \left(y - \frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial y} = \psi_1 \tag{5}$$

$$\varphi - \left(x - \frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \left(y - \frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial y} = \psi_2 \tag{6}$$

Wäre φ als Funktion von x, y und der Temperatur T, ψ_1 und ψ_2 als Funktionen von T bekannt, so liessen sich aus diesen zwei Gleichungen x und y als Funktion von T bestimmen.

Setzen wir voraus, dass diesen Gleichungen durch bestimmte Werte von x, y und T genügt wird, und ebenso durch $x + dx$, $y + dy$ und $T + dT$, so erhalten wir durch Differenzierung von (5) und (6) nach x, y und T aus (5):

$$-\left\{\left(x-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\left(y-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}\right\}dx$$

$$-\left\{\left(x-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}+\left(y-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\right\}dy=$$

$$=\left[\frac{\partial\psi_1}{\partial T}-\frac{\partial\varphi}{\partial T}+\left(x-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial T}+\left(y-\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial T}\right]dT$$

und aus (6):

$$-\left\{\left(x-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\left(y-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}\right\}dx$$

$$-\left\{\left(x-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}+\left(y-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\right\}dy=$$

$$=\left[\frac{\partial\psi_2}{\partial T}-\frac{\partial\varphi}{\partial T}+\left(x-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial T}+\left(y-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial T}\right]dT.$$

Schreiben wir diese beiden Gleichungen zur Abkürzung:

$$P_1\,dx+Q_1\,dy=R_1\,dT$$
$$P_2\,dx+Q_2\,dy=R_2\,dT,$$

so folgt durch Elimination von dT:

$$(P_1R_2-P_2R_1)\,dx+(Q_1R_2-Q_2R_1)\,dy=0, \qquad (7)$$

welche Gleichung die Werte von $\frac{dy}{dx}$ oder die Richtung der Kurve angiebt. Ebenso:

$$dT=\frac{P_1Q_2-P_2Q_1}{R_1Q_2-R_2Q_1}\,dx, \qquad (8)$$

welche die Grösse der Temperaturänderung bei dem Durchlaufen eines Elementes der Umwandlungskurve angiebt.

Für den Zähler in (8) findet man;

$$P_1Q_2-P_2Q_1=(x-y)\left(\frac{1}{\beta}-\frac{1}{\alpha}\right)\left\{\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}\right)^2-\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\right\}.$$

Für den Punkt g, wo die Umwandlungskurve die Linie OP schneidet, ist $x=y$, $P_1Q_2-P_2Q_1=0$, und nach (8): $dT=0$[1]).

Also: In dem Punkte der Umwandlungskurve, wo $x=y$ ist, ändert sich die Temperatur nicht. Hieraus folgt, dass dieser Punkt zu einer Isotherme gehört, und dass die Umwandlungskurve die Isotherme in g berührt.

[1]) Aus den Werten von R_1 und R_2 folgt, dass im allgemeinen der Nenner nicht gleich Null ist.

Als gesamtes Resultat haben wir also erhalten, dass die Umwandlungskurve die Lage haben kann:

1. liegt sie ganz unterhalb OP, so hat sie die Lage pq;
2. liegt sie ganz oberhalb OP, so hat sie die Lage p_1q_1;
3. schneidet sie die Linie OP, so hat sie die Lage p_2gq_2.

Hierbei sei bemerkt, dass die Kurven pq und p_1q_1 auch nach der anderen Seite konvex sein können.

Durchläuft man eine Isotherme, welche die Kurve pq schneidet, so besteht, auf der Kurve BB_1 anfangend, zuerst D_α und findet im Schneidepunkte Umwandlung von D_α in D_β statt.

Durchläuft man eine Isotherme, welche die Kurve p_1q_1 schneidet, wiederum auf BB_1 anfangend, so besteht zuerst D_β und tritt im Schneidepunkte die Umwandlung in D_α ein.

Ist aber p_2gq_2 die Umwandlungskurve, so sind auch Isotherme möglich, welche diese Kurve zweimal schneiden. In diesem Fall hat man, die Isotherme von BB_1 aus durchlaufend, zuerst D_β, im ersten Schneidepunkt Umwandlung in D_α und im zweiten Umwandlung von D_α in D_β.

Wären zufälligerweise die Punkte p_2 und q_2 auf einer Isotherme gelegen, so würde die Umwandlungskurve bei jeder ihrer Temperaturen zweimal durch die Isotherme geschnitten werden, und daher beide Doppelsalze bei jeder Temperatur mit zweierlei Lösungen im Gleichgewicht sein können.

Weiter können noch folgende Unterschiede aus der Lage der Umwandlungskurve abgeleitet werden:

Hat sie die Lage pq, so kann D_α nicht neben reiner Lösung bestehen, D_β zwischen b und a (Fig. 12);

bei der Lage p_1q_1 kann D_α von b bis a neben reiner Lösung bestehen, D_β aber nicht;

ist endlich p_2gq_2 die Umwandlungskurve, so besteht D_α von b bis g, und D_β von g bis a neben reiner Lösung.

Die höchste Temperatur, bei welcher D_α bestehen kann, findet sich neben der Komponente B auf Kurve pq, neben der Komponente A auf Kurve p_1q_1 neben reiner Lösung auf Kurve p_2gq_2.

II. Betrachten wir jetzt die Umwandlung eines Doppelsalzes $A.nB.\alpha H_2O$ in $A.mB.\beta H_2O$, wobei nicht allein eine Änderung des Wassergehaltes, sondern auch des Verhältnisses beider Salze stattfindet.

Ich werde den Weg zur Ableitung der Lage der Umwandlungskurve nur kurz angeben, um nachher die Umwandlung von $CuCl_2.2KCl$.

$2H_2O$ in $CuCl_2.KCl$, als des einzigen studierten Beispiels dieser Art, ausführlicher zu besprechen.

Geben S_α und S_β die Zusammensetzungen beider Doppelsalze an, so wird jetzt die Linie $S_\beta S_\alpha$ nicht mehr durch O gehen. Ein Gemisch der beiden Doppelsalze und Wasser wird jetzt eine Lösung geben, durch einen Punkt im Dreieck $O\,S_\alpha\,S_\beta$ vorgestellt. Jede Lösung, welche einem Punkte der Linie $S_\alpha S_\beta$ entspricht, wird hergestellt werden können aus D_α, D_β und einer Lösung, welche nur eine Komponente enthält und deren Zusammensetzung durch den Schneidepunkt der Linie $S_\alpha S_\beta$ mit einer der Axen angegeben wird.

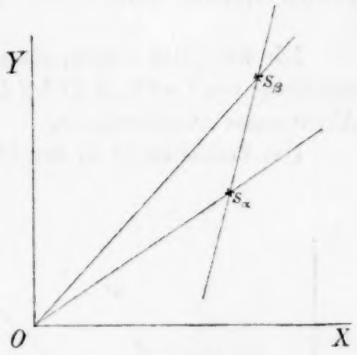


Fig. 17.

Behält man dies im Auge, so wird man auf analoge Weise, wie im vorigen Fall, die Lage der Umwandlungskurve angeben können, und die Linie $S_\alpha S_\beta$ spielt jetzt die Rolle der Linie OP des ersten Falles. Auch wenn die Umwandlungskure die Linie $S_\alpha S_\beta$ schneidet, so wird sie in diesem Punkte die Isotherme berühren.

Letzteren Beweis, welchen wir auf analoge Weise führen können wie Prof. Lorentz im vorigen Falle, will ich kurz andeuten. Die Doppelsalze und die Lösung enthalten jetzt resp.:

$$\left.\begin{array}{llllll} \frac{1}{\alpha} & \text{Mol. } A & \text{und} & \frac{n}{\alpha} & \text{Mol. } B \\ \frac{1}{\beta} & \text{„} & \text{„} & \frac{m}{\beta} & \text{„} & \text{„} \\ x & \text{„} & \text{„} & y & \text{„} & \text{„} \end{array}\right\} \text{ auf 1 Mol. } H_2O.$$

Unter Beibehaltung der übrigen Notation ist in Gleichung (8) (S. 103):

$$dT = \frac{P_1Q_2 - P_2Q_1}{R_1Q_2 - R_2Q_1}\,dx,$$

der Zähler jetzt:

$$P_1Q_2 - P_2Q_1$$

$$= \left\{x\left(\frac{m}{\beta} - \frac{n}{\alpha}\right) + y\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta}\right) + \frac{n-m}{\alpha\beta}\right\}\left[\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}\right)^2 - \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\right].$$

Bedenkt man nun, dass $x\left(\frac{m}{\beta} - \frac{n}{\alpha}\right) + y\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta}\right) + \frac{n-m}{\alpha\beta} = 0$ die Gleichung der Linie $S_\alpha S_\beta$ ist, welche deshalb auch für den Punkt gilt,

wo die Umwandlungskurve die Linie $S_\alpha S_\beta$ schneidet, so folgt daraus, dass in diesem Punkte: $dT = 0$.

Also: die Umwandlungskurve berührt in dem Durchschnittspunkt mit $S_\alpha S_\beta$ die Isotherme, welche durch diesen Durchschnittspunkt geht.

Ich will jetzt zeigen, dass die von Meyerhoffer bestimmte Umwandlung von $CuCl_2.2KCl.2H_2O = D$ in $CuCl_2.KCl = D'$ mit diesen Ableitungen übereinstimmt.

Das Verhalten ist in der schematischen Fig. 18 graphisch vorgestellt.

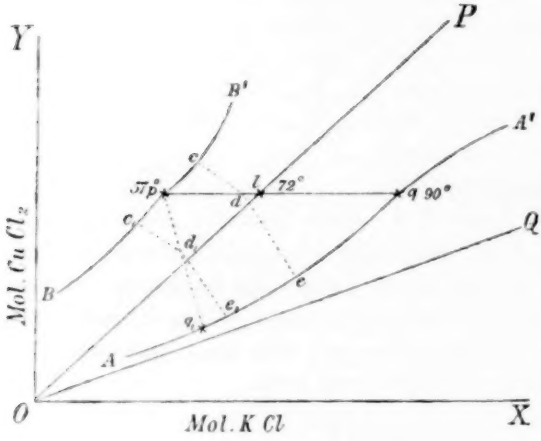


Fig. 18.

Die Kurve AA' giebt die Zusammensetzungen der Lösungen an, die im Gleichgewicht mit Doppelsalz und KCl stehen. In q (Temperatur 90°) wird D in D' umgewandelt, so dass auf Aq als feste Phasen D und KCl, auf qA' dagegen D' und KCl anwesend sind. Ebenso hat man auf Bp D und $CuCl_2.2H_2O$, und auf pB' D' und $CuCl_2.2H_2O$ als feste Phasen. Auf der Kurve BB' wird in p (Temperatur 57°) D in D' umgewandelt. Die Kurve $D + D'$ geht daher von p (Temperatur 57°) nach q (Temperatur 90°).

Der Punkt, der die Zusammensetzung von $D = CuCl_2.2KCl.2H_2O$ angiebt, liegt auf der Linie OQ. Die Koordinaten dieses Punktes sind: $x = 100$ $y = 50$. Dieser Punkt ist nicht in der Figur angegeben; die Figur würde sonst zu gross werden, da die Koordinaten des Punktes q nur $x = 24$ und $y = 15$ sind. $CuCl_2.KCl$ ist anhydrisch; der Punkt, der die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes angiebt, liegt auf der Linie OP in unendlicher Ferne. Die Kurve pq schneidet die Linie OP in l bei 72°.

Aus dieser graphischen Darstellung folgt u. m. sofort, dass D, in Wasser gebracht, unter Abscheidung von KCl zersetzt wird, D' kann oberhalb 72° eine reine Lösung bilden.

Die Umwandlungskurve geht bei 57° von BB' nach AA', wo sie bei 90° endet. Ich will jetzt beweisen, dass der Punkt q zu einer höheren Temperatur gehören muss, als der Punkt p; dass also von p aus die Umwandlungskurve nach höheren Temperaturen laufen muss und keine Umwandlungskurve der Form pq_1 vorkommen kann, wobei q_1 eine niedrigere Temperatur hätte wie p.

Dieser Beweis lässt sich wiederum auf beide Weisen liefern:

1. durch die auf den Kurven AA' und BB' zu bestimmende Umwandlung von D in D';
2. durch das Verfolgen einer Isotherme.

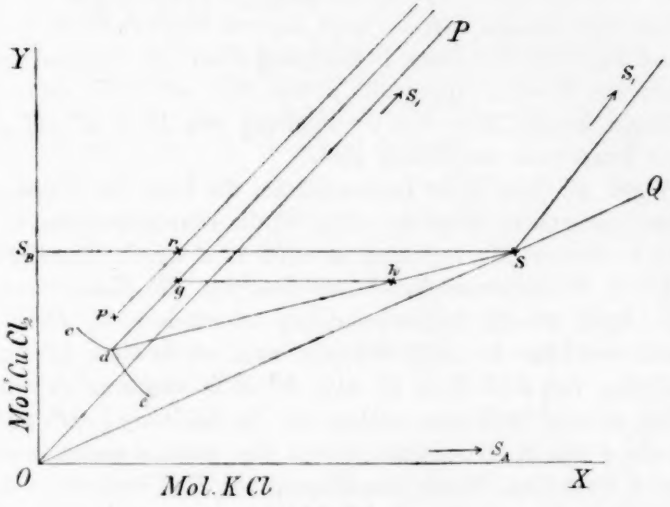


Fig. 19.

Es stellen in Fig. 19 S und S_B die Punkte dar, welche die Zusammensetzung von D und von $CuCl_2.2H_2O$ angeben. Die Punkte S_1 und S_A, welche die Zusammensetzung von D' und von KCl angeben, liegen auf den Linien OP und OX in unendlicher Ferne.

Die bekannten Teile der Kurven AA' und BB' liegen ganz an der linken Seite der Linie SS_1.

Nehmen wir an, dass auf der Kurve BB' in p D in D' umgewandelt wird. In p haben wir also die Phasen: D, D', $CuCl.2H_2O$ und Lösung. Um jetzt zu bestimmen, ob von p aus die Umwandlungskurve nach höheren oder niedrigeren Temperaturen verlaufen wird, muss man die Umwandlungsgleichung kennen. Bestimmen wir diese graphisch aus Fig. 19. Vereinigen wir dazu S_B mit S und p mit S_1 (in unendlicher

Ferne auf der Linie OP). Man sieht dann, dass D und $CuCl_2.2H_2O$ den Komplex r bilden können, und ebenso D' und die Lösung p. Wenn wir nun wieder voraussetzen, dass im allgemeinen D_1 bei höheren Temperaturen auftritt, muss folgende Umwandlung:

$$D + CuCl_2.2H_2O \rightleftarrows D' + \text{Lösung } p$$

bei Wärmezufuhr stattfinden, und bleiben also nach dem Verschwinden von $CuCl_2.2H_2O$ die Phasen D, D' und Lösung bestehen, also bei höherer Temperatur. Von p aus muss die Umwandlungskurve daher nach höheren Temperaturen laufen.

Ebenso kann man beweisen, dass von einem Punkt der Kurve AA' aus die Umwandlungskurve nach niedrigeren Temperaturen laufen wird.

Man sieht daraus, dass die Lage der von Meyerhoffer bestimmten Umwandlungskurve mit dieser Betrachtung übereinstimmt, und dass man, nachdem der Umwandlungspunkt p bei 57° auf BB' bestimmt war, voraussagen konnte, dass die Umwandlung von D in D' auf AA' bei höherer Temperatur stattfinden wird.

Folgen wir jetzt einer Isotherme, um die Lage der Umwandlungskurve zu bestimmen. Wenn pq (Fig. 18) die Umwandlungskurve ist und wir die Isotherme cde verfolgen, so wird in d durch Hinzufügung von KCl D' in D umgewandelt. Wäre aber pq_1 die Umwandlungskurve und verfolgten wir die Isotherme $c_1d_1e_1$, so würde in d_1 D in D' umgewandelt werden. Es fragt sich also nun, ob in einer Lösung durch Hinzufügung von KCl D in D' oder D' in D umgewandelt wird. Sei cde Fig. 19 eine Isotherme, ziehen wir die Linie $dg \parallel OP$, und vereinigen wir d mit S. Der Punkt g wird also einen Komplex von D' und Lösung d darstellen. Durch Hinzufügung von KCl wird dieser Komplex in h anlangen können, also in einem Komplex von D und Lösung d übergehen können. In d wird daher durch Hinzufügung von KCl D' in D umgewandelt, in cd besteht also nur D' und die Umwandlungskurve (Fig. 18) muss also pq und kann nicht pq_1 sein.

Zusammenfassung der Resultate.

In § 1—4 werden die Folgerungen besprochen, welche auf graphischem Wege sich ableiten lassen aus meiner Darstellung der gesättigten Lösungen eines Systems von zwei Salzen, welche Doppelsalz bilden, durch Isothermen, welche die Konzentrationen der beiden Bestandteile auf 100 Molekel Wasser der Lösung angeben.

Es zeigt sich in § 1, dass bei Temperaturänderung die Änderung der Zusammensetzung der Lösung in der Figur gefunden wird, indem

man sich einer geraden Linie entlang bewegt. Weiter können die Zusammensetzungen aller bei einer bestimmten Temperatur möglichen Komplexe von Lösung und Komponente, Lösung und Doppelsalz, oder Lösung mit Doppelsalz und Komponente durch bestimmte Punkte angegeben werden.

Wenn diese Punkte übersättigte Lösungen darstellen, kann umgekehrt angegeben werden, zu welchen Komplexen und in welchen Verhältnissen sie bei Abkühlung bis zu einer bestimmten Temperatur zerfallen werden.

Zuletzt wird gezeigt, wie mittelst dieser Darstellung auf einfache Weise die Zusammensetzung eines Doppelsalzes gefunden werden kann, wenn es sich nicht getrennt von der Lösung analysieren lässt.

§ 2 zeigt, wie man aus der Form der Löslichkeitsisothermen graphisch ableiten kann, ob bei Konzentrierung oder Verdünnung einer bestimmten Lösung sich eine Komponente oder Doppelsalz, oder vielleicht beide sich absetzen oder sich auflösen müssen.

§ 3 giebt auf ähnliche Weise das Verhalten eines Doppelsalzes gegenüber Wasser an, bei verschiedener Form der Isotherme, und die Bedingungen für unzersetzte Löslichkeit.

§ 4 beschreibt, in welcher Weise die Isothermen bei Zusatz einer der Komponenten durchlaufen werden, und bei welcher Form der Isothermen dabei Ausscheidung oder Auflösung der anderen Komponente oder des Doppelsalzes stattfindet.

§ 5 enthält eine Untersuchung über mögliche Formen der Umwandlungskurve eines Doppelsalzes in ein anderes, sowohl für den Fall, dass bei der Umwandlung entweder nur der Wassergehalt, oder auch das Verhältnis der Komponenten sich ändert.

Dabei zeigt sich, dass diese Kurve eine sehr eigentümliche Form erhält, wenn die Umwandlung auch möglich ist im Gebiete, wo unzersetzte Löslichkeit besteht.

Leiden, Anorgan. Laboratorium der Universität, 15. November 1892.

Über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen.

Von

Harry C. Jones.

(Mit 1 Textfigur.)

Zur Feststellung des Dissociationsbetrages gewisser Verbindungen bei wechselnder Verdünnung erschien es im höchsten Grade wünschenswert, durch genaue Messungen zu ermitteln, wie weit sich der Gefrierpunkt des Wassers bei Gegenwart bekannter Mengen dieser Verbindungen erniedrigt. Der auf diesem Wege bestimmte Dissociationsgrad gestattete dann den Vergleich mit dem aus Kohlrauschs[1]) und Noyes'[2]) Resultaten berechneten, von denen jene auf Leitungsfähigkeits-Bestimmungen, diese auf Löslichkeitsversuchen basieren. Von besonderem Interesse war es, diese Methode mit höchster Sorgfalt auf sehr verdünnte Lösungen anzuwenden, bei denen die Versuchsfehler bisher gross genug waren, um alle derartige Messungen unsicher zu machen. Waren hier sichere Daten zu erreichen, dann war es möglich, die Kurven der Beziehung zwischen der Konzentration der Lösung und der Erniedrigung des Gefrierpunktes hinreichend genau zu entwerfen, um ihre wahre Natur festzustellen.

Die in Anwendung gebrachte Methode war im wesentlichen die von Beckmann[3]) beschriebene, nur dass der ganze Apparat in viel grösserem Massstabe ausgeführt wurde. Das Thermometer, das bei allen Verdünnungen über $^1/_{10}$-normal hinaus zur Anwendung kam, war speziell für diese Untersuchung angefertigt und nach Tausendstel-Graden graduiert. Es war ein Beckmannsches Thermometer mit sehr grossem Quecksilbergefäss und genügender Erweiterung am oberen Ende der Röhre, um ohne Gefährdung allen gewöhnlichen Temperaturen ausgesetzt werden zu können. Die ganze Skala entsprach nur 0·6°. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes von stärker konzentrierten Lösungen als 0·1-normal wurde mittelst eines nach Hundertstel-Graden ge-

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. N. S. **26**, 161.
[2]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 603.
[3]) Beckmann, Diese Zeitschr. **2**, 638.

teilten Beckmannschen Thermometers bestimmt. Mit Hilfe eines kleinen Fernrohrs konnte auf dem grösseren Thermometer mit Genauigkeit ein Zehntausendstelgrad und auf dem kleineren ein Tausendstelgrad abgelesen werden.

Das Gefäss, das die Lösung aufnahm, fasste ungefähr 1200 cc, und bei jeder Bestimmung kam genau ein Liter zur Verwendung. Dieses Gefäss war in ein zweites aus Zink eingesetzt und von ihm allseitig durch eine ungefähr 2 cm starke Luftschicht getrennt. Der Boden des Glasgefässes ruhte auf einer sehr dicken Lage Filz. Der obere Teil des Glasgefässes war mit einem Filzringe umgeben, der dicht an das Zinkgefäss anschloss und so den Luftraum zwischen den Wänden der beiden Gefässe absperrte. Beide Gefässe waren oben mit Deckeln geschlossen. Das Zinkgefäss ward direkt in eine Kältemischung von Eis und Salz gestellt. Die Flüssigkeit ward mittelst eines Messingrührers in Bewegung erhalten, der so gestaltet war, dass die beim Heben der Metallscheibe erzeugten Strömungen sich beim Abwärtsdrücken umkehrten. Derselbe war sorgfältig mit einer dünnen Schicht Asphalt bedeckt.

Der Vorteil, der sich aus der Verwendung eines so grossen Volumens Lösung ergab, war der einer besseren Temperatur-Regulierung. Die der kalten Luftschicht zunächst liegende äussere Wandfläche verringert sich im Verhältnis, und das grössere Volumen wird durch irgend welche Schwankungen in der umgebenden Temperatur schwächer beeinflusst. Die Abkühlung ging sehr allmählich vor sich: dadurch war die Genauigkeit der Messung in einem gegebenen Zeitpunkte eine sehr viel höhere. Bei Verwendung kleiner Volumina ist die fortgesetzte Ausscheidung des Eises eine verhältnismässig rasche, und so wird die Lösung beständig konzentrierter. Dies beeinflusst, wie sich herausgestellt hat, die Genauigkeit der Bestimmungen sehr ungünstig.

Alle benutzten Salze wurden durch Umkrystallisieren gereinigt uud jedes derselben in Normallösung gebracht.

Der Gefrierpunkt ward jeden Morgen an genau einem Liter Wasser bestimmt, eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter herausgenommen und eine gleiche Anzahl ccm Normallösung zugesetzt. Der Gefrierpunkt dieser Lösung wurde sodann bestimmt. Ein gemessenes Volumen dieser Lösung wurde dann herausgenommen und ein gleiches Volumen Normallösung zugesetzt, und so fort. Das bei der Bereitung der Normallösung verwandte Wasser war ein Teil desselben, dessen Gefrierpunkt jeden Morgen bestimmt wurde. Der Unterschied zwischen den Gefrierpunkten des Wassers, wie sie von Tag zu Tag bestimmt wurden, war immer geringer als ein Tausendstelgrad. Diese geringe Differenz rührte wahr-

scheinlich von einer geringen Veränderung in der sehr grossen Thermometerkugel her. Bei der Zubereitung der Lösungen auf solchem Wege waren alle Fehler, die auf Rechnung von Verunreinigungen des destillierten Wassers kommen, ausgeschlossen.

Die durchschnittliche Abkühlung unter dem Gefrierpunkt betrug 1·2°. Sobald sich Eis ausschied, stieg der Thermometer und wurde rasch konstant. Während der Ausscheidung des Eises und der Ablesung des Thermometers wurde vorsichtig und ununterbrochen umgerührt.

Diese Eisausscheidung konzentrierte die Lösung, und jede Ablesung wurde im Verhältnis der wachsenden Konzentration entsprechend der latenten Wärme des Wassers — 80 cal. korrigiert.

Diese Korrektur sollte stets bei Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen vorgenommen werden. Geschieht es nicht, so erhält man die Erniedrigung stets zu gross.

Mehrere Bestimmungen des Gefrierpunktes der gleichen Lösungen wurden mit dem grossen Thermometer vorgenommen, und als grösste Differenz zwischen einer Anzahl solcher Ablesungen ergab sich 0·0004°; durchschnittlich nicht mehr als die Hälfte dieses Betrages. Der grösste mögliche Versuchsfehler würde, wie üblich berechnet, 0·0002° betragen.

Die Resultate, die bei Verwendung von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium erhalten wurden, seien nachstehend wiedergegeben.

Spalte 1 giebt das Gramm-Gewicht in je 1 Liter Lösung, 2 den Betrag in Normallösung, 3 das korrigierte Sinken des Gefrierpunktes, 4 das berechnete Sinken desselben, erzeugt durch das Gramm-Molekular-Gewicht des Salzes, 5 enthält die verschiedenen Werte für $i = \frac{\text{g-Mol.-Ern.}}{1{\cdot}89}$ und 6 den Dissociationsbetrag bei verschiedenen Konzentrationen $= i - 1$.

Tabelle I. $NaCl = 58{\cdot}4$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm in Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Dissociationsbetrag
0·0584	0·001	0·0038	3·80	2·010	101·0%
0·1168	0·002	0·0075	3·75	1·984	98·4
0·1752	0·003	0·0111	3·70	1·958	95·8
0·2336	0·004	0·0147	3·675	1·945	94·5
0·2920	0·005	0·0185	3·700	1·957	95·7
0·3504	0·006	0·0220	3·6666	1·940	94·0
0·4088	0·007	0·0255	3·6428	1·927	92·7
0·4668	0·00799	0·0290	3·6295	1·920	92·0
0·5256	0·009	0·0325	3·6111	1·910	91·0
0·5840	0·01	0·0361	3·61	1·910	91·0
1·1680	0·02	0·0717	3·5850	1·897	89·7
1·7404	0·0298	0·1054	3·537	1·871	87·1

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm in Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Dissociationsbetrag
2·3070	0·0395	0·1397	3·537	1·871	87·1%
2·8680	0·0491	0·1729	3·5214	1·863	86·3
3·5040	0·06	0·2102	3·5033	1·854	85·4
4·0530	0·0694	0·2427	3·4971	1·850	85·0
4·5965	0·0787	0·2748	3·4920	1·847	84·7
5·1346	0·0879	0·3059	3·4800	1·841	84·1
5·6673	0·0970	0·3369	3·4730	1·837	83·7
6·1947	0·1060	0·3673	3·4650	1·833	83·3
8·7600	0·1500	0·5170	3·4460	1·823	82·3
11·2420	0·1925	0·658	3·4180	1·808	80·8
13·5999	0·2329	0·795	3·4135	1·806	80·6
17·5200	0·300	1·023	3·4100	1·804	80·4
19·5640	0·335	1·137	3·3940	1·795	79·5
23·3600	0·400	1·350	3·3750	1·785	78·5
25·1120	0·430	1·448	3·3670	1·781	78·1
26·7764	0·4585	1·541	3·3609	1·777	77·7

Tabelle II. $NaCl = 58{\cdot}4$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.
g in Liter	Normal	Erniedrigung	g-Mol.-Erniedrigung	i	Dissociationsbetrag	Das Mittel von Tab. II	
0·0584	0·001	0·0037	3·70	1·958	95·8%	0·001	0·00375
0·1168	0·002	0·0075	3·75	1·984	98·4	0·002	0·0075
0·1751	0·002998	0·0110	3·6691	1·941	94·1	0·002999	0·01105
0·2336	0·004	0·0145	3·6250	1·918	91·8	0·004	0·0146
0·2918	0·004996	0·0183	3·6629	1·938	93·8	0·004998	0·0184
0·3499	0·00599	0·0221	3·6894	1·952	95.2	0·005995	0·02205
0·4080	0·00699	0·0253	3·6194	1·915	91·5	0·006995	0·0254
0·4660	0·00798	0·0291	3·6466	1·929	92·9	0·007985	0·02905
0·5240	0·00897	0·0327	3·6454	1·923	92·3	0·008985	0·0326
0·5840	0·01	0·0360	3·600	1·905	90·5	0·01	0·03605
1·1680	0·02	0·0714	3·570	1·888	88·8	0·02	0·07155
1·7403	0·0298	0·1058	3·5503	1·878	87·8	0·0298	0·1056
2·3069	0·0395	0·1398	3 5392	1·872	87·2	0·0395	0·13975
2·9200	0·05	0·1758	3·5160	1·860	86·0	0·04955	0·17435
3·4748	0·0595	0·2089	3·5109	1·857	85·7	0·05975	0·20955
4·0880	0·07	0·2452	3·5028	1·853	85·3	0·0697	0·24395
4·6311	0·0793	0·2770	3·4931	1·848	84·8	0·0790	0·2759
5·1688	0·0885	0·3085	3·4859	1·844	84·4	0·0882	0·3072
5·7011	0·0976	0·3398	3·4815	1·842	84·2	0·0973	0·33835
6·2281	0·1066	0·3703	3·4737	1·837	83·7	0·1063	0·3688
						0·15	0·517°
						0·1925	0·658
						0·2329	0·795
						0·300	1·023
						0·335	1·137
						0·400	1·350
						0·430	1·448
						0·4585	1·541

Tabelle III. $KCl = 74{\cdot}4$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm in Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Dissociations-betrag
0·744	0·001	0·0038	3·80	2·010	101·0%
0·2231	0·00299	0·0110	3·6789	1·946	94·6
0·3715	0·00499	0·0185	3·7074	1·961	96·1
0·5196	0·00698	0·0253	3·6246	1·918	91·8
0·6674	0·00897	0·0324	3·61204	1·911	91·1
0·8149	0·01095	0·0394	3·5982	1·904	90·4
1·4880	0·02	0·0715	3·5750	1·891	89·1
2·9760	0·04	0·1413	3·5325	1·869	86·9
4·4045	0·0592	0·2076	3·5067	1·855	85·5
5·8044	0·078	0·2724	3·4923	1·847	84·7
7·1763	0·09646	0·3346	3·4688	1·835	83·5
14·8800	0.2	0·686	3·430	1·815	81·5
20·8320	0·28	0·955	3·41071	1·804	80·4
26·1888	0·352	1·192	3·3863	1·792	79·2
31·0100	0·4168	1·404	3·3685	1·782	78·2

Tabelle IV. $NH_4Cl = 53{\cdot}4$.

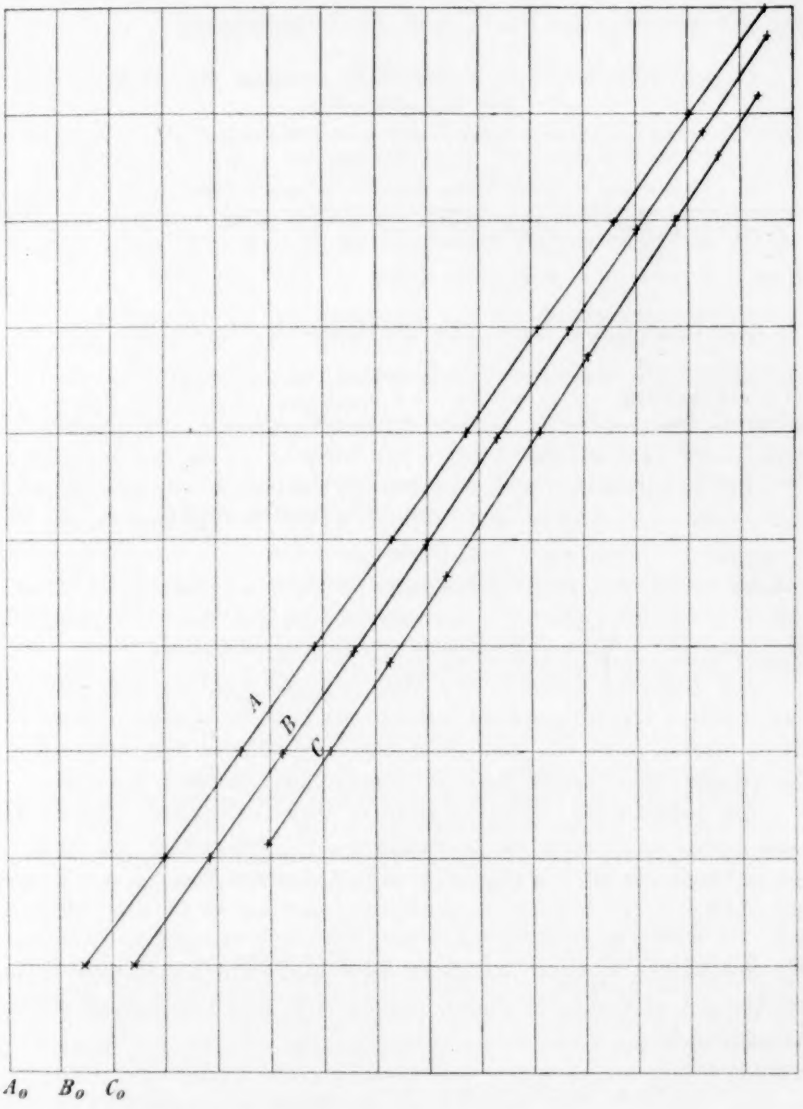
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm in Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Dissociations-betrag
0·0534	0·001	0·0038	3·800	2·010	101·0%
0·3201	0·00599	0·0222	3·7062	1·961	96·1
0·5324	0·00997	0·0360	3·6108	1·910	91·0
3·1758	0·0595	0·2090	3·5143	1·859	85·9
5·3400	0·1	0·3470	3·4700	1·836	83·6
14·9520	0·280	0·954	3·4071	1·803	80·3

Die Kurve aus dem Mittel der zwei Messungsreihen von Chlornatrium-Lösung drückt auch die Verhältnisse für Chlorkalium und Chlorammonium völlig aus. Die vorstehenden Resultate zeigen; dass diese drei Chloride zwischen 0·001 (n) und 0·4 (n) praktisch den gleichen Dissociationsgrad besitzen. Diese Thatsache fand auch Noyes[1]).

Der Dissociationsbetrag der verschiedenen Lösungen der Natrium-, Kalium- und Ammoniumchloride stimmt ziemlich gut mit den mittleren Resultaten von Kohlrausch aus denselben Lösungen überein. Gleichwohl fand er, dass diese drei Salze sich nicht in ganz gleichem Grade dissociieren. Chlornatrium thut es etwas weniger als die beiden anderen in verdünnten Lösungen und viel weniger in konzentrierten. Soweit meine Untersuchung gediehen ist, ist keine solche Differenz wahrnehmbar geworden.

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 609.

Dies ergiebt sich aus dem Anblick der Kurven (siehe Figur), welche die Gesamtheit der ausgeführten Messungen darstellen. Die Kurve *A*



bezieht sich auf Konzentrationen von 0·001- bis 0·01-normal; *B* stellt in zehnfach verkleinertem Massstabe die Lösungen von 0·01- bis 0·1-, *C* endlich, wieder auf ein Fünftel des vorigen Massstabes verkleinert,

die Lösungen von 0·1- bis 0·5-normal dar. Die Abscissen sind Temperaturen, und zwar für die Kurve A in Stufen von 0·0025°, für B in 0·025°, für C in 0·125°. Die Ordinaten sind die Gehalte in 0·001-, 0·01- und 0·05-normal. A_0, B_0, C_0 sind die Anfangspunkte.

Vergleichs-Tabelle der von Kohlrausch gefundenen Dissociationswerte und meiner Resultate.

n	Chlornatrium		Chlorammonium		Chlorkalium	
	Kohlrausch	Jones	Kohlrausch	Jones	Kohlrausch	Jones
0·001	98·0 %	98·4 %	97·9 %	101·0 %	98·0 %	101·0 %
0·01	93·5	90·7	94·0	91·0	94·2	90·7
0·1	84·1	83·5	85·2	83·6	86·0	83·4

Die Dissociation wurde aus Kohlrauschs Resultaten nach der Formel $x = \frac{\mu}{\mu\infty}$ berechnet, worin x der Dissociationsgrad, μ die Leitfähigkeit bei gegebenen Verdünnungen und $\mu\infty$ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist.

Bei Betrachtung der Kurve ergiebt sich, dass sie einer geraden Linie sehr nahe kommt und völlig frei von den „Knicken" ist, die Pickering[1]) beschrieben hat. Dieses jüngsthin so in den Vordergrund getretene Argument gegen die Theorie der Lösungs-Dissociation scheint, soweit die Gefrierpunkte der schwachen Lösungen der drei genannten Alkalichloride in Betracht kommen, gänzlich unbegründet.

Die Differenz zwischen den Resultaten Pickerings und den auf diesen Seiten verzeichneten ist bei sehr verdünnten Lösungen gross. Sie rührt unzweifelhaft von den günstigeren Umständen her, unter denen die Temperaturmessungen meiner Untersuchung vorgenommen sind.

Ich beabsichtige, diese Methode in ihrer verbesserten Gestalt an einer grösseren Anzahl von Verbindungen in Anwendung zu bringen, um so ihren spezifischen Dissociationsgrad und die Natur ihrer Kurven festzustellen.

Schliesslich spreche ich Herrn Prof. Ostwald aufrichtigen Dank aus für die wertvollen Hinweise, die ich von ihm im Verlaufe meiner Arbeit empfing.

[1]) Pickering, Ber. 25, 1314.

Leipzig, Phys.-chem. Laboratorium.

Referate.

1. Über die Zusammensetzung des Wassers und Gay-Lussacs Volumgesetz von A. Leduc (C. r. **115**, 41—44. 1892). Versuche nach der Methode von Berzelius (die der Verf. die von Dumas nennt) durch Oxydation von Wasserstoff mit Kupferoxyd gaben $2H:O = 2:15{\cdot}882$ und $15{\cdot}880$, sie bestätigen also das von allen neueren Forschern bis auf Keiser erhaltene Verhältnis. *W. O*

---

2. Anwendung der Dichtemessung auf die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs von A. Leduc (C. r. **115**, 311—313. 1892). Mittelst desselben Ballons, welcher früher zu seinen Dichtebestimmungen von Sauerstoff und Wasserstoff gedient hatte, bestimmte der Verf. die Dichte des elektrolytischen Knallgases (aus Kalilösung). Es ergab sich darnach das Volumverhältnis $H:O = 1:2{\cdot}0037$, und daraus das Verhältnis der Atomgewichte $15{\cdot}877:1$.

Die Zahl stimmt sehr gut mit der aus der direkten Synthese des Wassers von demselben Forscher folgenden (vgl. das vorige Ref.). *W. O.*

---

3. Verfahren zur Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **46**, 152—157. 1892). Das Verfahren beruht auf dem Prinzip des Überlaufens; das Zuflussrohr muss innerhalb der Flüssigkeit münden. Man erhält so leicht Quecksilberflächen von solcher Reinheit, dass sich Wasser auf ihnen ausbreitet. *W. O.*

---

4. Über die Dissociation in Systemen, welche ein Gemenge vollkommener Gase enthalten von P. Duhem (Trav. et Mém. des Facultés de Lille, II, Nr. 8. 215 Seiten. 1892). In gewohnter eleganter und klarer Weise stellt der unermüdlich thätige Verfasser die Voraussetzungen und Folgerungen zusammen, welche sich auf das Dissociationsproblem beziehen. Wiewohl er in der Einleitung bemerkt, dass die fundamentale Arbeit von Willard Gibbs den Nachfolgern wenig wirklich Neues zu thun übrig gelassen habe, findet man doch in der ausgedehnten Arbeit insbesondere bezüglich der Darlegung der fundamentalen Voraussetzungen und der Diskussion der im allgemeinen ja bekannten Formeln viel Förderndes und Belehrendes. Mit besonderer Sorgfalt sind die spezifischen Wärmen teilweise dissociierter Gasgemische behandelt worden, wobei mancherlei neue oder unbeachtet gebliebene Beziehungen hervortreten; ebenso verdient das Schlusskapitel über den Einfluss der Temperatur auf die Bildungswärme Beachtung.

Der grosse Umfang der vorliegenden Schrift verhindert leider das Eingehen in Einzelheiten, und es muss dieser Hinweis genügen, um auf ihren Charakter und ihre Bedeutung hinzudeuten. *W. O.*

---

5. Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser von W. Spring und M. Lucion (Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 195—220. 1892). Ausgehend von geologischen Betrachtungen sahen sich die Verff. zu Fragen und Untersuchungen über den Austritt von Wasser aus Hydroxyden bei Gegenwart von Wasser geführt. Die Versuche an Kupferhydroxyd ergaben ziemlich verwickelte Verhältnisse, denn die Beständigkeit desselben nimmt mit der Dauer der Aufbewahrung zu. Es wird dies darauf zurückgeführt, dass der zunächst gefällte Körper $Cu(OH)^2 + H^2O$ (andere Formeln lassen sich ausschliessen) ist, welcher weniger beständig ist, als das allmählich entstehende $Cu(OH)^2$.

Es wurde nun der Einfluss der Zeit und der Temperatur auf die Entwässerung des Hydroxyd studiert. Bei 15° ist die Selbstzersetzung äusserst gering, sie steigt schnell mit der Temperatur und erfolgt augenblicklich bei 54°. Fertiges Kupferoxyd wirkt katalytisch beschleunigend (was bei festen Stoffen zu erwarten ist. Ref.).

Kali und Natron wirken sehr energisch entwässernd, und zwar in äquivalenten Mengen gleich stark. Geringer ist die Wirkung der Neutralsalze, auch wird sie sehr dadurch verwickelt, dass sich basische Salze bilden. Die Verfasser charakterisieren die Wirkung als analog der der Temperaturerhöhung, indem schon bei 15° eine messbare Entwässerung eintritt und die Temperatur der augenblicklichen Entwässerung herabgesetzt wird. *W. O.*

---

6. Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase durch Kombination der Quecksilberpumpe mit der Entwicklung durch Auskochen von F. Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. analyt. Ch. **31**, 367—372. 1892). Eine Röhre von 250—500 cc mit zwei engen Ansätzen steht einerseits mit einem beweglichen Quecksilberniveau, andererseits mit einem Hahnsystem in Verbindung, das einerseits zu einem Barometer mit beweglichem Niveau, andererseits zu einem Heberrohr führt. Diese relativ einfache Vorrichtung gestattet, nachdem das Ganze mit Quecksilber gefüllt ist, das zu untersuchende Wasser ohne Berührung mit Luft mittelst Senkens des ersten Quecksilberniveaus einzuführen, andererseits das Wasser durch Kochen im Vakuum zu entluften und die ausgetriebenen Gase, die im Barometer gesammelt werden, durch das Heberrohr in die Massröhre, resp. das Eudiometer überzuführen. *W. O.*

---

7. Über die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser von C. Duncan und F. Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. physiol. Ch. **17**, 147—164. 1892). Es wurde eine lange Glasröhre senkrecht an der Wand eines Kellers befestigt und mit heissem, möglichst luftfreiem Wasser gefüllt. Nach dem Erkalten wurde ein Teil des Wassers entfernt, so dass das übrige Wasser mit Luft in Berührung war; Sauerstoff und Stickstoff diffundierten hinein, und nach einiger Zeit wurde das Wasser in einzelnen Portionen abgezogen und auf den Gasgehalt untersucht.

Es ergab sich, dass in den unteren Schichten relativ mehr Stickstoff gefunden wurde, was auf eine grössere Diffusionsgeschwindigkeit desselben gegenüber dem Sauerstoff deutet. Da aber Konvektion der oberen gesättigten Wasseranteile durch Gewichtsunterschiede und Wärmeströmungen nicht ausgeschlossen war, so würde eine Mitteilung der Versuchszahlen an dieser Stelle keinen Zweck haben. *W. O.*

---

8. Zum kritischen Koëffizienten von E. Heilborn (A. ch. ph. (6) **27**, 352—355. 1892). Der Bruchteil des von der ponderablen Substanz erfüllten Raumes zum Gesamtraum ist gegeben durch $\frac{n^2-1}{n^2+2}$. Andererseits ist das Kovolum b von van der Waals gleich diesem Wert multipliziert mit einem Faktor f, der nach van der Waals 4, nach O. E. Meyer $4\sqrt{2}$ ist. Berechnet man beide Grössen in vergleichbarem Masse, so ergiebt sich Übereinstimmung mit dem von Guye erfahrungsmässig gefundenen Faktor 1·8, wenn man die Zahl $4\sqrt{2}$ von O. E. Meyer annimmt; der Wert von van der Waals giebt dagegen den Guyeschen Koëffizienten gleich 1·3, weit abweichend von der Erfahrung. *W. O.*

---

9. Eine Methode zur Messung des Dampfdruckes von Lösungen von Th. Ewan und W. R. Ormandy (Journ. Chem. Soc. 1892, 769—781). Die Methode beruht auf der Bestimmung des Taupunktes nach der Daniellschen Methode, wie sie schon mehrfach vorgeschlagen und angewendet worden ist. Es wurden Versuche mit Chlornatriumlösungen gemacht, welche denen der früheren Forscher naheliegende Zahlen gaben. Ferner studierten die Verff. Lösungen von Kupferchlorid. Die Anwendung der Kirchhoffschen Formel für die Beziehung zwischen Dampfdruck bei verschiedener Konzentration und Verdampfungswärme führte zu leidlich übereinstimmenden Werten, wobei, wie zu erwarten, kleine Fehler im Dampfdruck einen grossen Einfluss auf die berechnete Verdünnungswärme ausüben. *W. O.*

---

10. Die chemischen Kenntnisse des Plinius von E. O. v. Lippmann (Mitteil. a. d. Osterlande **5**, 370—418. 1892). Der Verf. hat mit grossem Fleisse die auf chemische Dinge bezüglichen Bemerkungen in der Naturgeschichte des Plinius gesammelt und systematisch geordnet. Wenn auch für die Chemie hierbei keine unmittelbare Förderung erlangt wird, so sind doch die Mitteilungen nicht nur kulturgeschichtlich wertvoll, sondern können als charakteristische Spezimina der Art, in welcher der menschliche Geist sich mit neuen Thatsachen abfindet, auch für die heutige Forschung und Hypothesenbildung zur Lehre und Warnung dienen. *W. O.*

---

11. Über Silberhemisulfat von Carey Lea (Amer. Journ. of Sc. (3) **44**, 322—329. 1892). Wenn unterphosphorige und Schwefelsäure gleichzeitig auf Silbersalze (am besten ist das Karbonat) 20—25 Minuten wirken, bis ein blauschwarzer Spiegel von metallischem Silber sich bildet, und das Produkt dann mit verdünnter Salpetersäure und siedendem Wasser ausgewaschen wird, so erhält man ein hellbraunes Pulver, das noch etwas Phosphorsäure enthält, der Hauptsache nach aber aus $Ag^4SO^4 + Ag^2SO^4 + H^2O$ besteht, also ein Doppelsalz von Silberoxydulsulfat und Silberoxydsulfat ist. Die Analysen stimmen allerdings nicht so gut, als wohl zu wünschen wäre. *W. O.*

---

12. Über das ultrarote Emissionsspektrum der Alkalien von B. W. Snow (Wied. Ann. **47**, 208—251. 1892). Der Verf. beschreibt ausführlich die Einrichtung seines Bolometers und Galvanometers, mittelst deren die Linien in ultrarotem Gebiet gemessen wurden. Als Lichtquelle diente ein elektrisches Bogenlicht

dessen Kohlen mit einem „Docht“ durch Einstampfen der betreffenden Salze in eine Bohrung von 0·3 cm Durchmesser versehen war.

Die beobachteten Linien sind in einer Anzahl Tabellen mitgeteilt, die hier nicht wiedergegeben werden können. Bei einem Vergleich mit den aus den Formeln von Kayser und Runge zu berechnenden Werten zeigen sich einzelne Übereinstimmungen, aber auch grosse Abweichungen, so dass man die vom Verf. „erhaltenen Resultate nicht ohne weiteres als Bestätigung der von Kayser und Runge aufgestellten Formeln betrachten darf.“ *W. O.*

---

13. Über den Durchgang schwacher Ströme durch Elektrolytzellen von R. Lohnstein (Wied. Ann. **47**, 299—326. 1892). Es wurde ein Galvanometer mit schwerem Magnet und grosser Schwingungsdauer mit einer Zelle verbunden und das logarithmische Dekrement der schwingenden Nadel bei ein- und ausgeschalteter Zelle gemessen, woraus sich nach bekannten Formeln der Widerstand der letzteren berechnen lässt. Dieser ergab sich auch bei „unpolarisierbaren“ Zellen (Zink und Zinksulfat) viel grösser, als nach den Dimensionen der Zelle zu erwarten war. Wurden die Elektroden galvanisch verzinkt, so wurden richtigere Werte erhalten, die besten, wenn der Zinküberzug schwammig und porös war, wo der Übergangswiderstand völlig verschwunden war. Mit Kupfer in Kupfersulfat und Silber in Silbernitrat wurden ähnliche Ergebnisse erhalten; die Reinheit der Metalle hat dabei wenig Einfluss.

Die elektromotorische Kraft der angewandten Induktionsströme, die durch die Schwingung des Magnets entstanden, war sehr klein, 0·00001 V. Daraus ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Ursache des Widerstandes in einer minimalen Polarisation; der Verf. drückt sich hierüber sehr vorsichtig aus.

W. O.

---

14. Über das chemische Verhalten des Glases von F. Förster (Ber. 1892, 2494—2518). In Fortsetzung älterer Untersuchungen hat der Verf. den Einfluss heissen Wassers und Dampfes, sowie verschiedene Lösungen auf Glas untersucht. Von den Einzelheiten sei als besonders interessant die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Jenaer Thermometerglases 59^{III} hervorgehoben, von dem bei Berührung mit Wasser von 183° zwanzigmal weniger in Lösung ging, als von gewöhnlichem Glase, und siebenmal weniger, als von hartem Kaliglas.

Von Lösungen wurden alkalische, sowie Salzlösungen untersucht. Für das Laboratorium ist es von Interesse, dass Baryt sehr wenig wirkt, was mit den Erfahrungen des Ref. übereinstimmt. *W. O.*

---

15. Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe; II. A. von A. Batelli (Physikal. Revue **1**, 641—677, 1892 nach Mem. Acc. Torino (2) **41**, 1. 1890). Die sehr sorgsame Arbeit, deren Einzelheiten durch die deutsche Ausgabe in der Revue bequem zugänglich gemacht worden sind, bezieht sich auf die kritischen Daten des Schwefelkohlenstoffs; dieselben betragen

$\vartheta = 273°05$ C, $\pi = 5538$ cm Quecksilber gleich 72·868 Atm.,

$\varphi = 2·651$ ccm.

In einer Fortsetzung dieser Arbeiten (Phys. Revue **2**, 151—182. 1892 nach Mem. Acc. Torino **42**, 1. 1891) werden die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs bezüglich der Gasgesetze untersucht. Die erhaltenen sehr umfangreichen Tabellen können hier nicht wiedergegeben werden. An allgemeinen Ergebnissen ist zu erwähnen, dass die Formel von Herwig sich nicht bestätigt, ebensowenig eine Anzahl anderer Formeln, dass aber die Formel von Clausius in der Gestalt

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} \cdot \frac{mT-\mu-nT^{\nu}}{(v+\beta)^2}$$

die Beobachtungen gut darstellt. Insbesondere berechnet sich mittelst der angegebenen Konstanten $\varphi = 2{\cdot}70$, $\vartheta = 274{\cdot}2$ C, $\pi = 5546$ cm, in recht guter Übereinstimmung mit der unmittelbaren Messung (s. o.). *W. O.*

---

16. Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom von A. Oberbeck (Wied. Ann. **46**, 265—280. 1892). Silber, welches nach Böttger auf Glas niedergeschlagen war, gab relativ grosse Widerstände, die stetig abnahmen, und zwar über Jahre. Lösliches Silber nach Carey Lea (**4**, 494) gab auf steifes Papier getragen zum Teil nichtleitende Schichten (vergl. Barus und Schneider, **8**, 278) zum Teil aber leitende. Die Verhältnisse waren sehr mannigfaltig; die Leitfähigkeit hing insbesondere sehr vom Feuchtigkeitszustande ab, indem Feuchtigkeit den Widerstand vermehrt. Bestimmte Ergebnisse lassen sich sonst nicht anführen. *W. O.*

---

17. Das Atomgewicht des Palladiums von F. Keller und E. Schmidt (Amer. Chem. Journ. **14**, 423—434. 1892). Das Verfahren bestand in der elektrolytischen Ausscheidung des Metalls aus dem Diammoniumchlorid in einer versilberten Platinschale. Die Ergebnisse sind:

	Palladiumchlorid	Metall	Atomgewicht
1. Reihe	1·29960	0·65630	106·928
	1·05430	0·53253	106·918
	1·92945	0·97455	106·915
2. Reihe	1·94722	0·98343	106·894
	1·08649	0·54870	106·885
	1·28423	0·64858	106·890
	1·68275	0·85010	106·955
	1·69113	0·85431	106·949
	1·80805	0·91310	106·896

Das allgemeine Mittel ist $Pd = 106{\cdot}914$. Die Rechnung ist mit $H = 1$, $N = 14{\cdot}01$ $Cl = 35{\cdot}37$ geführt.

Kritische Untersuchungen über ältere Versuche von Keiser, die eine abweichende Zahl ergeben hatten, führen die Verf. zu der Überzeugung, dass bei diesen Fehler infolge von Unreinheit und Verlust durch Verstäuben nicht vermieden waren. *W. O.*

---

18. Über die spezifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen von L. Schüz (Wied. Ann. **46**, 177—204. 1892). Für Legierungen wurde zwischen — 80°, Zimmertemperatur und + 100° das Summationsge-

setz bestätigt gefunden; für Amalgame dagegen nicht. Der Verfasser findet, dass einige Amalgame das Quecksilber in zwei Formen enthalten: in einer erstarrt es in der Nähe von $-40°$ und giebt dabei Schmelzwärme ab, in der anderen nicht. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist nicht genügende Rücksicht auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch die Gegenwart gelöster Stoffe genommen worden.

W. O.

---

19. Elektromotorische Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Quecksilberelektroden in einer Quecksilbersalzlösung von Th. Des Condres (Wied. Ann. **46**, 292—296. 1892) Stehen zwei Quecksilbermengen unter verschiedenem hydrostatischen Druck in gleicher Höhe innerhalb einer Quecksilbersalzlösung, was sich leicht durch Kapillarwirkung erreichen lässt, so muss zwischen ihnen ein Potentialunterschied bestehen, welcher der Arbeit entspricht, die beim Übergange des Quecksilbers von der einen Elektrode zur anderen gewonnen wird. Ist h der Höhenunterschied des Quecksilbers, so ist die mechanische Arbeit für ein Äquivalent $= 200$ Gramm gleich $200\ gh$, wo g die Gravitationskonstante ist. Die elektrische ist $96540 \times \pi$, wo π die fragliche elektromotorische Kraft und 96540 die Zahl der mit 200 g Quecksiber wandernden Coulombs ist. Der Wert ist noch mit 10^{-7} zu dividieren, da ein Volt $\times$ Coul. gleich 10^7 Erg ist. Daraus folgt

$$\pi = \frac{200\ gh}{96540}\ 10^{-7}\ \text{Volt.}$$

Für $h = 76$ cm, eine Atmosphäre, ist der Wert etwa 153×10^{-7} Volt.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass eine Druckröhre mit Pergamentpapier verschlossen mit Quecksilber gefüllt und in Merkuronitrat gesenkt wurde, in welchem sich eine zweite freie Quecksilberelektrode befand. Die beobachteten Zahlen stimmten recht gut mit den berechneten. *W. O.*

---

20. Die magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen Acetyl oder die Ketongruppe angenommen wird von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 1892. 800—864). Um Fragen von der Art zu entscheiden, ob Acetessigester eine Karbonyl- oder eine ungesättigte Hydroxylverbindung ist, hat der Verf. eine grössere Anzahl von Karbonyl- und Acetylverbindungen untersucht. Nach einer Auseinandersetzung über die in Betracht kommenden Konstanten für die Berechnung gelangt er zu folgenden Ergebnissen.

Brenztraubensäure ist $CH^3CO.CO^2H$, denn die Drehung ist gleich 3·567 gefunden, während die der Formel gemäss berechnete Zahl 3·580 ist. Acetessigester gab beobachtet 6·501, berechnet nach der gewöhnlichen Acetylformel 6·510 oder 6·494; eine ungesättigte Verbindung müsste etwa 7·85 geben. Die Temperatur hat nur einen sehr kleinen Einfluss.

Äthylacetessigester gab 8·329, Allylacetessigester 10·382; beide Werte entsprechen der Ketonformel. Das Gleiche gilt für Äthylidenacetessigester mit 9·370, Lävulinsäure mit 5·518. Acetondikarbonsäure-Äthylester gab 9·604; die Zahl ist etwas grösser, als sich für eine gesättigte Ketonverbindung berechnet.

Acetylaceton, Methyl- und Äthylacetylaceton gaben 7·166, 7·237 und 7·890. Rechnet man nach der gebräuchlichen Formel, so ergiebt sich 5·553, 6·519 und 7·534, also Werte, welche alle unter den gemessenen liegen, aber zunehmend weniger. Auch die homologe Differenz zwischen den drei Werten ist viel kleiner als

sonst. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Drehung ab und nähert sich dem berechneten Wert. Auch die Brechung ist sehr hoch; für die *A*-Linie beträgt die Molekularrefraktion folgeweise 45·62, 47·99, 50·70. Die Grössen fallen gleichfalls aus der Regel heraus; ebenso ist die Dispersion ungewöhnlich gross. Es handelt sich offenbar um konstitutive Einflüsse, welche durch die beiden Karbonyle in derselben Molekel bedingt sind.

Äthyl-Acetonoxalat (Claisen) gab 10·124, was zwei Doppelbindungen entspricht. Die Methylverbindung gab 8·876 bei 66°, schliesst sich also der Äthylverbindung an.

Äthyl-Diacetonacetat hat 10·699, welcher Wert zwischen den für eine und für zwei Doppelbindungen berechneten liegt. Die Molekularrefraktion ist 71·91 für die *A*-Linie und fällt gleichfalls zwischen eine Doppelbindung (70·3) und zwei (72·6). Die Dispersion ist bedeutend.

Diacetylaceton gab 10·223, was zu ähnlichen Schlüssen führt.

Ferner wurde gefunden für *p*-Imidobuttersäureester (aus Acetessigester und Ammoniak) 10·770, Molekular-Rotation für *A* 61·80; Äthyl-Benzoylacetat 16·393; Benzoylaceton 18·782; Methyl-Acetophenonoxalat 21·511; Äthyl-Acetophenonoxalat 22·175.

Die Untersuchung aller dieser Stoffe zeigt das Vorhandensein enormer konstitutiver Einflüsse. Die Verwertung der Zahlen zu Konstitutionsbestimmungen scheint dem Ref. daher, im Gegensatz zum Verf., mit irgend welcher Sicherheit nicht möglich zu sein. *W. O.*

---

21. Über ein neues Verfahren zur Entdeckung von Bromiden; ein Fall sogenannter katalytischer Wirkung von H. I. H. Fenton (Proc. Cambridge Phil. Soc. **5**, 375—378. 1886). Natriumhypochlorit wirkt nicht auf Natriumkarbamat bei Gegenwart von Natronlauge, während das Hypobromit sofort Stickstoff entwickelt. Wenn zur Lösung des Hypochlorits aber ein lösliches Bromid gesetzt wird, so findet Reaktion statt. Die Geschwindigkeit derselben ist von der Menge des Bromids abhängig, der Endzustand nicht. *W. O.*

---

22. Sadi Carnot und die Energetik von G. Mouret (Revue générale. No. 15. Juli 1892. 28 S.) In sehr lebendiger und eindringlicher Weise macht der Verf. auf die Bedeutung aufmerksam, welche die Ideen Carnots gerade gegenwärtig gewinnen, wo man daran geht, dem Energiebegriff seine fundamentale Stellung für alle Naturerkenntnis anzuweisen. Wenn man auch mit manchen Anschauungen nicht einverstanden sein wird, wo das berechtigte Gefühl landsmannschaftlichen Stolzes auf den grossen Denker den Verf. dazu führt, ihm Leistungen zuzuschreiben, an denen das Beste doch von anderen hat gethan werden müssen, (insbesondere fehlt bei Carnot noch die Vorstellung von dem Zusammenhang sämtlicher „Kräfte", d. h. Energien), so hat der Verf. doch darin durchaus Recht, dass mit der bisherigen Verwertung von Carnots Ideen ihre Tragweite noch keineswegs erschöpft ist, wie sich jeder aus der Lektüre des Originals überzeugen kann. *W. O.*

---

23. Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren von E. Hjelt (Ber. 1892, 3173—3175). Es wurden

alkylierte Itamalsäuren bei 55° in verdünnter Lösung untersucht; bei der Berechnung muss auf die Autokatalyse (**10,** 96 und 130) Rücksicht genommen werden. Die Zeit bis zur halben Umsetzung betrug für

Itamalsäure		1900 Min.
Phenyl-Itamalsäure		475 „
Methyl	„	222 „
Isobutyl	„	110 „
Äthyl	„	100 „
Hexyl	„	82 „
Dimethyl	„	49 „
Isopropyl	„	22 „

Die Alkyle üben somit einen sehr grossen Einfluss aus; eine Regel lässt sich für diesen aus den vorhandenen Zahlen nicht erkennen. *W. O.*

---

24. Über die Existenz eines Maximums der Polarisation von L. Houllevigue (Journ. de Phys. (3) **1,** 385—390. 1892). Ein luftleer gemachtes Voltameter wurde mit einem veränderlichen Potential, einem Widerstandsballast und einem Galvanometer (mit Nebenschluss) in einen Kreis geschaltet; aus dem Werte des Potentials E, dem Widerstande und der am Galvanometer gemessenen Stromstärke konnte die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation berechnet werden. Diese ergab sich bis zu einem Maximum zunehmend, darauf abnehmend; das Maximum liegt in der Gegend, wo die regelmässige Elektrolyse beginnt. Untersucht wurde Kupfersulfatlösung (normal und $^1/_{10}$). Der Einfluss der Verdünnung ist unmerklich, der der Temperatur dagegen gross. So war das Maximum (für $E =$ 1·4 Volt) 1·126 V bei 0°, und (für $E = 1{\cdot}2$ V) 0·559 V bei 98°. *W. O.*

---

25. Ein Versuch einer einfachen theoretischen Erklärung des Gesetzes von Raoult über die Verminderung des Dampfdruckes von J. G. Donnan. (Phil. Mag. (5) **34,** 411—414. 1892). Der Verf. nimmt an, dass erstens die Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemenges in seiner Oberfläche die gleiche sei, wie im Inneren (was im allgemeinen nicht richtig sein wird), und dass zweitens der Dampfdruck proportional dem Verhältnis zwischen der Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels und der Gesamtzahl der Molekeln in der Oberfläche (ohne Rücksicht auf ihren Querschnitt) sei, woraus er die fragliche Beziehung ableitet. Es ist dabei übersehen worden, dass die Beziehung vom Molekularzustande des flüssigen Lösungsmittels ganz unabhängig ist, indem es nur auf den Molekularzustand des dampfförmigen Bestandteils ankommt. *W. O.*

---

26. Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes von E. Petersen. (Journ. f. pr. Ch. **46,** 328—335. 1892). Thomsen hatte beobachtet, dass feinzerteiltes Gold unter bestimmten Umständen soviel Chlor aufnimmt, als dem Verhältnis Au: 2 Cl entspricht, so dass eine Verbindung $AuCl.AuCl^3$ entsteht; Krüss und Schmidt haben dies in Abrede gestellt. Der Verf. bestätigt die Versuche von Thomsen und zeigt insbesondere durch thermochemische Versuche, dass weder ein Gemenge $Au + 2\,AuCl^3$, noch auch $AuCl + AuCl^3$ vorliegt, sondern eine Verbindung beider

Chloride (die dem Kaliumgoldchlorid entsprechen würde, wo das einwertige *K* durch einwertiges *Au* ersetzt ist. Ref.). Denn die Lösungswärme des Produktes in Salzsäure, wobei sich Gold abscheidet, beträgt 102·9 *K*, während ein Gemenge von Gold und Trichlorid 89·8 *K*, ein solches von Monochlorid und Trichlorid 79·4 *K* geben müsste; die Zahlen gelten für ein Gramm-Atomgewicht gelöstes Gold.

In gleicher Weise gab die Bromverbindung in Bromwasserstoff gelöst 67·6 *K*, während die wie oben berechneten Zahlen 39·4 und 38·7 *K* sind.

In beiden Fällen ist die Verbindung aus ihren Bestandteilen unter bemerkbarer Energieaufnahme, — 30·8 und — 38·6 *K*, entstanden. *W. O.*

---

27. Bestimmung des Atomgewichts von Kadmium von H. C. Jones (Dissert. Baltimore, Johns Hopkins Univ. 1892). Kadmium wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt und durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt. Zehn Versuche ergaben aus 18·47890 g Kadmium 21·11708 g Oxyd. Das Atomgewicht ist 112·071 zwischen 112·053 und 112·086 gefunden worden.

Ferner wurden fünf Versuche über die Umwandlung von Kadmiumoxalat in das Oxyd ausgeführt. Die Atomgewichte schwanken zwischen 111·98 und 112·05, Mittel 112·03. Der Verf. schenkt mit Recht den Ergebnissen nach der ersten Methode viel mehr Vertrauen, als denen nach der zweiten. *W. O.*

---

28. Versuch einer Geschichte der Entwickelung der stereochemischen Vorstellungen von S. M. Besredko, bevorwortet von N. Zelinsky. Odessa 1892. 260 Seiten. Eine sehr fleissige und vollständige Zusammenstellung und Bearbeitung des fraglichen Gegenstandes. Durch den Umstand, dass die Arbeit in russischer Sprache gedruckt ist, bleibt sie freilich der grossen Mehrzahl der Fachgenossen unzugänglich. *W. O.*

---

29. Über das Trimethylen von J. W. Brühl (Ber. 1892, 1952—1956). Eine von Gustavson dargestellte Probe von zweifach gechlortem Trimethylen $C^3H^4Cl^2$ ergab die Dichte 1·2105 und die Brechungskoëffizienten $K = 1{\cdot}4349$, $Li = 1{\cdot}4373$, $H\alpha = 1{\cdot}4375$, $Na = 1{\cdot}4402$, $H\beta = 1{\cdot}4463$, $H\gamma = 1{\cdot}4513$. Die Molekularrefraktion ist für *Na*-Licht gleich 24·18, berechnet unter der Annahme, dass keine Doppelbindung vorliegt, 23·70. Den Unterschied führt der Verf. auf die Anhäufung des Chlors an einem Kohlenstoffatom zurück, welche, wie schon früher von anderen gezeigt worden ist, eine Vermehrung der Refraktion bedingt. Jedenfalls lässt sich der Stoff eher zu den gesättigten, als zu den ungesättigten stellen. *W. O.*

---

30. Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässerig-alkoholischer Lösungen organischer Säuren von G. Magnanini (Gazz. Chim. Ital. **22**, I. 1892. 18 S.). Der Verf. hatte früher festgestellt, dass die wässerigen Lösungen von Säuren, welche Hydroxyl in der *α*- oder *o*-Stellung zum Karboxyl enthalten, sowie solche, in welchen mehrere Hydroxyle in gegenseitiger *o*-Stellung vorkommen, ihre Leitfähigkeit durch Zusatz von Borsäure vermehren. Um dieses Hilfsmittel der Konstitutionsbestimmung auch auf solche Säuren anwendbar zu machen, welche sich zu wenig in Wasser, wohl aber genügend in wässerigem Al-

kohol lösen, wurden Versuche darüber angestellt, ob solche Lösungen gleichfalls durch Borsäure beeinflusst werden. Das Ergebnis fiel bejahend aus; die obigen Regeln bestätigten sich an einer grösseren Anzahl von Beispielen, und in vielen Fällen gaben die alkoholhaltigen Lösungen grössere Unterschiede auf Zusatz von Borsäure, als die wässerigen. *W. O.*

---

31. Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers von E. A. Schneider (Bericht 1891, 3370—3373; 1892, 1164—1167; ib. 1281—1284; ib. 1440—1448). Kolloidale Silberlösungen geben mit Salzsäure Chlorsilber neben Metall; es wird dies auf die oxydierende Wirkung vorhandener Ferrisalze, wie des gelösten Sauerstoffes zurückgeführt.

Kolloides Silber lässt sich in alkoholischer Lösung erhalten, wenn man die wässerige Lösung in Alkohol dialysieren lässt. Die Farbe der alkoholischen Lösung ist grün. Auch kann man die wässerige Lösung durch Alkohol fällen und mittelst einer Pasteurschen Röhre absaugen; der fast trocken gesogene Niederschlag löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol. Letzteres Verfahren ist zur Reinigung des kolloiden Silbers sehr brauchbar. *W. O.*

---

32. Über die optische Messung hoher Temperaturen von Le Chatelier (Journ. de Phys. (3) **1**, 185—205. 1892). Der Verf. hat einen bequemen Apparat konstruiert, welcher aus der Intensität des vom Eisenhammerschlag ausgestrahlten roten Lichtes die Temperatur zu bestimmen gestattet. Das Photometer beruht auf der Anwendung absorbierender Glaskeile; durch Einschaltung eines besonders hergestellten roten Glases wird das Licht nahezu einfarbig gemacht. Die Beziehung zwischen Intensität und Temperatur wird durch die nachstehende Tabelle dargestellt:

Temperatur	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300	1400°
Intensität	0·00008	0·00073	0·0046	0·020	0·078	0·24	0·64	1·63	3·35

1500°	1600°	1700°	1800°	1900°	2000°	3000°	4000°	5000°	6000°	7000°
6·7	12·9	22·4	39·0	60·0	93·0	1800	9700	28000	56000	100000

8000°	9000°	10000°
150000	224000	305000

Die Zahlen über 1800° sind extrapoliert. *W. O.*

---

33. Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung der Flüssigkeiten zwischen dem Siedepunkte und dem kritischen Zustand von L. M. J. Stoel (Phys. Revue **1**, 513—560. 1892). Zu den Versuchen diente Chlormethyl; die ziemlich komplizierte Anordnung der Apparate muss im Original nachgesehen werden. Zwischen den Temperaturen $-26°8$ und $+115°$ lassen sich die Ergebnisse ziemlich gut durch die Formel $T = 896 - 250 \log \vartheta$ darstellen, wo T die absolute Temperatur und ϑ die Durchflusszeit ist. Die von Grätz angegebene Formel (Wied. Ann. **34**, 25. 1888) ist unbrauchbar, ebenso eine Anzahl anderer Formeln. Zu dem Dampfdruck p besteht angenähert die Beziehung $\log \vartheta + {}^1/_3 \log p = \text{konst.}$, wo p in Atmosphären gemessen ist. *W. O.*

---

34. Die Dissociationskonstanten organischer Säuren von J. Walker (Journ. Ann. Soc. 1892, 696—717).

Die Konstanten einer Anzahl Säuren wurden nach bekannter Methode gemessen; die Zahlen sind:

Pimelinsäure	$K =$	0·00342
$\omega\omega'$-Dimethylpimelinsäure		0·00339
$\omega\omega'$-Diäthylpimelinsäure		0·00345
$\omega\omega'$-Dipropylpimelinsäure		0·0032
$\omega\omega'$-Diisopropylpimelinsäure		0·0032
$\omega\omega'$-Dibenzylpimelinsäure		0·0048
Dimethylpentantetrakarbonsäure		0·37
Diäthylpentantetrakarbonsäure		2·1
Tetramethylenmonokarbonsäure		0·00182
α-Tetramethylendikarbonsäure		0·0833
β-Pentamethylendikarbonsäure		0·0120
Hexamethylentetrakarbonsäure (1, 1, 3, 3)		0·12
Trikarballylsäure		0·0224
Akonitsäure		0·158
Citronensäure		0·0800
Saures Äthylmalonat		0·0451
„ Äthylsuccinat		0·00302
„ Äthyl-Isosuccinat		0·0387
„ Äthyl-Dimethylmalonat		0·0304
„ Äthyl-Äthylmalonat		0·0401
„ Äthyl-Adipat		0·0025(?)
„ Äthyl-Diäthylmalonat		0·0231
„ Äthyl-Suberat		0·00146
„ Äthyl-Sebat		0·00143
„ Äthyl-Fumarat		0·0473
„ Äthyl-Maleïnat		0·110
„ Äthyl-Phtalat		0·0551
„ Methyl-Succinat		0·00326
„ Methyl-Phtalat		0·0656

W. O.

---

35. Über Erschütterungsströme von G. Kummer (Wied. Ann. **46**, 119—134. 1892). Von zwei Elektroden war eine an einen schwingenden Stahlstreifen befestigt und wurde so in Bewegung gehalten. Mit Kupfer in verschiedenen Elektrolyten ergab sich die ruhende Elektrode in Schwefel- und Salzsäure, Kaliumsulfat, Chlornatrium, Ammoniak kathodisch, d. h. die bewegte Elektrode löst sich auf, in Kupfersulfatlösung war das Verhalten umgekehrt.

Der Verf. versucht eine hypothetische Erklärung der Erscheinungen aus angenommenen Oxydationen einerseits und Konzentrationsströmen andererseits, und bestimmt zu diesem Zweck den Potentialunterschied zwischen „reinem" und durch Erhitzung oxydiertem Kupfer. Letzteres war anodisch gegen den reinen Draht.

Ferner wurden Versuche an Nickel, Kadmium, Zink und Silber mitgeteilt. Der Verf. findet sie in Übereinstimmung mit seiner Erklärung. *W. O.*

---

36. Studien in der Kampfer- und Fenchonreihe von O. Wallach (L. A. 269, 326—376. 1892). Von dem Inhalte der Abhandlung sind einige Leitfähigkeitsbestimmungen zu erwähnen. Die isomeren Verbindungen $C^{10}H^{16}O^2$, Kampholen- und Fencholensäure ergaben die Konstanten 0·0017 und 0·0010. Die Einzelwerte nehmen mit der Verdünnung merkwürdigerweise stark zu. Leider sind die Messungen nicht wie alle bisherigen auf diesem Gebiet bei 25°, sondern bei 18° gemacht. *W. O.*

---

37. Beiträge zur experimentellen Bestimmung von Überführungszahlen von W. Bein (Wied. Ann. **46**, 29—70. 1892). Mit Hilfe verschiedener Apparate hat der Verf. Überführungszahlen einer Anzahl von Stoffen bei mittleren und höheren Temperaturen untersucht. Es ergab sich, wie zu erwarten war, dass das Material der Elektroden bei richtiger Versuchsanordnung keinen Einfluss zeigt, und dass Membranen sich als störend erweisen, wenn sie chemische Einwirkungen auf die gelösten Stoffe üben, wie tierische Blase bei Kupferlösungen.

Eine grössere Anzahl von Versuchen betraf den Einfluss der Temperatur. Dieser erwies sich den Beobachtungen von Hittorf gemäss (der innerhalb engerer Grenzen gar keinen Einfluss hatte beobachten können), als sehr gering, und immer in solchem Sinne belegen, dass bei erhöhter Temperatur die Wanderungsgeschwindigkeiten sich auszugleichen, die Überführungszahlen also dem Werte 0·5 sich zu nähern streben. Es ist dies eine Bestätigung eines bereits von Nernst (**2**, 693) ausgesprochenen Satzes.

Das Gesetz von Kohlrausch über die unabhängige Wanderung der Ionen findet sich gleichfalls aus den Versuchen bestätigt.

Hat sich somit allgemeines von Belang bei der Arbeit nicht ergeben, so ist doch durch den Verf. ein ziemlich beträchtliches Beobachtungsmaterial beigebracht worden. In einzelnen Fällen, z. B. beim Chlorcalcium und Chlorkadmium, weichen seine Zahlen von denen Hittorfs ab. *W. O.*

---

38. Über die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Elektrolyten von G. Kümmell (Wied. Ann. **46**, 105—112. 1892). Der mehrfach diskutierte Versuch von Faraday, nach welchem an der Grenzfläche von Magnesiumsulfatlösung und „Wasser" beim Stromdurchgang eine Ausscheidung von Magnesia eintritt, wird experimentell dahin gedeutet, dass es sich um die Fortführung suspendierter Teilchen im Sinne des negativen Stromes handelt, welche von den Elektroden stammen und sich (da die Fortführung in gut leitenden Lösungen nicht stattfindet) an der Grenze zwischen gut- und schlechtleitender Lösung ansammeln. Der Verf. belegt diese Deutung durch mehrfach abgeänderte Versuche. *W. O.*

---

39. Über die Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Elektrolyten von W. Negbaur (Wied. Ann. **47**, 27—45. 1892). Von der Meinung ausgehend, dass bei gewöhnlichen Voltaschen Ketten die Verhältnisse durch die Gegenwart des Lösungsmittels kompliziert werden, hat der Verf. Ketten mit festen Elektrolyten, den Halogenverbindungen des Bleis, Silbers und Quecksilbers untersucht, allerdings ohne irgendwie einfachere Verhältnisse zu finden. Die elektromotorischen Kräfte sind schwankend bis zu 10 Prozent des Gesamtwertes, so dass

der Einfluss der Temperatur auch dem Sinne nach nicht ermittelt werden konnte; doch scheint er gering zu sein. Wurde das feste Salz durch angefeuchtetes Pulver und diese durch gesättigte Lösung ersetzt, so konnte keine erhebliche Änderung beobachtet werden (was sich theoretisch voraussagen liess, Ref.). Die beobachteten elektromotorischen Kräfte stimmen mit den aus der Wärmetönung berechneten im allgemeinen nicht. Einigermassen überraschend wirkt dabei freilich der Umstand, dass der Verf. immer noch die von Thomsen selbst für falsch erklärten Bildungswärmen der Quecksilberverbindungen benutzt; führt man die richtigen Zahlen ein, so verschwindet ein Teil der Unterschiede, und die Zahlen kommen sich näher.

Auffallend ist, dass bei Zwischenschaltung eines dritten Salzes bei umkehrbaren Ketten die elektromotorische Kraft sich ändert, im Gegensatz zu den Ketten mit gelösten Elektrolyten. So gab die Kette Ag, $AgBr$, $PbBr^2$, Pb 0·418 V, nach dem Zwischenschalten von $HgBr^2$ zwischen die beiden Salze dagegen 0·518 V.; ebenso ging Ag, AgJ, PbJ^2, $Pb = 0{\cdot}214$ V durch Zwischenschaltung von HgJ^2 auf 0·378 V.

Zum Schluss giebt der Verf. eine annähernde Beziehung zwischen den elektromotorischen Kräften von der Form M_1, M_4R, $M_2 + M_2$, $M_4R, M_3 = M_1, M_4R, M_2$, wo M_1, M_2, M_3 drei verschiedene Metalle und R dasselbe Anion bedeutet, und belegt sie durch ein Zahlenbeispiel. Er leitet aus derselben die von E. Wiedemann behauptete Beziehung zwischen den Bildungswärmen (**8**, 421) ab. Gegenüber dem von Arrhenius (a. a. O.) geführten Nachweis, dass diese Beziehung gar nicht besteht, macht er die scherzhafte Bemerkung, „dass wahrscheinlich bei Berücksichtigung der Kondensationswärmen sich eine bedeutende Zahl ebenso verhalten wird." *W. O.*

---

40. Genaue Werte der Brechungsexponenten des Wassers für B. Walter (Wied. Ann. **46**, 423—425. 1892). Mittelst eines Repetitionsverfahrens wurden so viele Ablenkungen des Lichtstrahls durch das Prisma summiert, bis die schliessliche Ablesung möglichst nahe an den Ausgangspunkt fiel, wodurch Exzentrizitäts- und Teilungsfehler unschädlich gemacht wurden. Die Zahlen sind für Natriumlicht (welche von beiden Linien, ist nicht angegeben).

0°	1·33401	10°	1·33369	20°	1·33299	
1	400	11	64	21	90	
2	398	12	58	22	81	
3	396	13	52	23	71	
4	393	14	45	24	61	
5	390	15	39	25	51	
6	387	16	31	26	40	
7	383	17	24	27	29	
8	379	18	16	28	18	
9	374	19	08	29	06	
10	1·33369	20	1·33299	30	1·33194	*W. O.*

---

41. Über die Elektrizität der Wasserfälle von Ph. Lenard (Wied. Ann. **46**, 584—636. 1892). Von der ausgedehnten Arbeit sei nur das Endergebnis angeführt, dass die in grosser Mannigfaltigkeit beobachteten Erscheinungen sich sämtlich aus der Annahme erklären lassen, dass zwischen Luft (und anderen Gasen)

und Flüssigkeiten Potentialunterschiede an der Berührungsstelle vorhanden sind. Die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Beurteilung aller nach der Kondensatormethode in der Luft erhaltenen Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten, sowie zwischen verschiedenen Elektrolyten liegt auf der Hand: man findet in diesen Fällen ebensowenig die wahren Potentialunterschiede, wie bei der Anwendung der gleichen Methode auf verschiedene Metalle, und alle auf solche Messungen begründeten Schlüsse sind hinfällig. *W. O.*

---

42. Über die Reziprozität der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme von U. Saxén (Wied. Ann. **47,** 46—68. 1892). Zwischen der Menge M der in der Zeiteinheit durch einen Strom von der Stärke J fortgeführten Flüssigkeit, und der elektromotorischen Kraft V derselben Flüssigkeit, wenn sie infolge des Druckes P durch dieselbe Röhre strömt, besteht die Beziehung $\frac{U}{J} = \frac{V}{P}$, wie sich aus dem Vergleich der betreffenden Formeln[1]) (mit oder ohne Annahme einer Gleitung) ergiebt; beide Erscheinungen sind reziprok. Der Verf. konnte mittelst seiner Messungen beider Grössen an derselben Thonplatte diese von der Theorie vorausgesehene Beziehung bestätigen. *W. O.*

---

43. Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur von K. Scheel (Wied. Ann. **47,** 440—465. 1892. Das Ergebnis dieser mit allen Hilfsmitteln der gegenwärtigen Experimentierkunst ausgeführten Messungen ist folgendes (die Temperaturen beziehen sich auf die Wasserstoffskala):

0°	0·9998748	17°	0·9988108	
1	9306	18	6314	
2	9699	19	4412	
3	9929	20	2399	
4	1·0000000	21	0280	
5	0·9999918	22	0·9978057	
6	9684	23	5731	
7	9303	24	3305	
8	8777	25	0781	
9	8112	26	0·9968161	
10	7309	27	5445	
11	6373	28	2637	
12	5305	29	0·9959737	
13	4109	30	6746	
14	2789	31	3667	
15	1347	32	0502	
16	0·9989789	33	0·9947250	*W O.*

---

[1]) Die Beziehung leitet sich am einfachsten durch Gleichsetzung der elektrischen Arbeit εV mit der hydrostatischen pv ab; wird statt der Elektrizitätsmenge ε die Stromstärke $J = \frac{\varepsilon}{t}$ (t = Zeit) und statt des Gesamtvolums v das Volum pro Zeiteinheit $U = \frac{v}{t}$ gesetzt, so erhält man unmittelbar die obige Gleichung. (Ref.)

44. Über die Messung hoher Temperaturen von L. Holborn und W. Wien (Wied. Ann. **47**, 107—134. 1892). Die in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführte Arbeit enthält im wesentlichen einen Vergleich der Thermoelements von Le Chatelier mit dem Luftthermometer. Es ergab sich, dass solche Thermoelemente zwar ziemlich übereinstimmend, aber doch schliesslich alle individuell sind, so dass jedes für sich graduiert werden muss.

Folgende Schmelzpunkte wurden bestimmt: Gold 1072°, Silber 968°, Kupfer 1082°.

Die Ausdehnung des Berliner Porzellans wurde im Verlauf der Arbeit auf 0·0000046 bestimmt und von der Temperatur im wesentlichen unabhängig befunden.

W. O.

---

45. Über die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken von G. Melander (Wied. Ann. **47**, 135—154. 1892). Die Ergebnisse dieser mit grosser experimenteller und rechnerischer Sorgfalt durchgeführten Arbeit, wegen deren Einzelheiten auf die Urschrift verwiesen werden muss, sind in den nachstehenden Tabellen enthalten:

Luft I			Luft II		
Druck bei 0°		Koëffizient			
75	cm	0·0036660	75	cm	0·0036642
38		36624	25		36580
26		36606	10		36634
17		36594	7·5		36645
10		36630	1·9		36895
7·8		36657	0·58		37666
5·2		36717			
2·9		36853			
1·3		37172			
0·66		37627			

Kohlensäure			Wasserstoff		
75	cm	0·0037264	76	cm	0·0036504
35		36856	35		36518
28		36803	19		36547
17		36701	11		36548
10		36657	4·8		36595
5·6		36641	2·0		36721
1·8		36753	0·93		37002

Bei allen Gasen nimmt der Ausdehnungs-(Druck-)koëffizient bei stark vermindertem Druck zu; Luft und Kohlensäure gehen durch ein Minimum. *W. O.*

---

46. Über das spezifische Gewicht und die Schmelzwärme des Eises von J. v. Zakrzevski (Wied. Ann. **47**, 155—162. 1892). Das spezifische Gewicht wurde bei 0° gleich 0·916660 gegen Wasser von gleicher Temperatur bestimmt. Der kubische Ausdehnungskoëffizient des Eises ergab sich dabei zu 0·000077.

W. O.

---

47. Über die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen von W. Hallwachs (Wied. Ann. **47**, 380—398. 1892). Durch einen Kunstgriff mittelst abwechselnder Anwendung weissen und einwelligen Lichtes, dessen Einzelheiten in der Abhandlung nachzusehen sind, wurde der Interferentialrefraktor für die Messung der Brechungskoëffizienten verdünnter Lösungen anwendbar gemacht. Ist v das Volum der Lösung, welche ein Gramm-Molekulargewicht enthält, Δn der Unterschied der Brechungskoëffizienten der Lösung und des reinen Wassers, so zeigt $v\,\Delta n$, die molekulare Brechungsänderung, folgende Werte:

Schwefelsäure, $^1/_2\,H^2SO^4$

v	2·01	2·68	4·02	64·4	96·6
$100\,v\,\Delta n$	0·610	0·620	0·632	0·822	0·844

Chlorwasserstoff, HCl

v	2·99	5·98	71·8	143·6
$100\,v\,\Delta n$	0·838	0·844	0·856	0·859

Magnesiumsulfat, $^1/_2\,MgSO^4$

v	4·02	8·04	96·6	193·2
$100\,v\,\Delta n$	1·237	1·259	1·320	1·334

Chlornatrium, $NaCl$

v	4·00	8·00	96·1	192·2
$100\,v\,\Delta n$	1·04	1·04	1·06	1·06

Zucker

v	16·0	52·0	384	709
$100\,v\,\Delta n$	4·93	4·99	4·97	5·03

Essigsäure

v	1·09	2·18	4·36	26·18	52·4	104·7
$100\,v\,\Delta n$	0·443	0·445	0·447	0·452	0·452	0·452

Weinsäure

v	2·125	4·25	8·50	51·05	102·1	204·2
$100\,v\,\Delta n$	0·923	0·932	0·938	0·980	0·992	1.011

Es zeigt sich ein unzweifelhafter Parallelismus zwischen der Änderung der molekularen Brechung und der der elektrischen Leitfähigkeit. *W. O.*

---

48. Eine Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und der Ausdehnung der Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen von B. Galitzin (Wied. Ann. **47**, 466—478. 1892). In ein kleines Glasrohr von bekanntem Inhalt wird eine passende Menge Flüssigkeit luftfrei gebracht, deren Menge durch doppelte Wägung bestimmt wird. Man ermittelt dann aufsteigend die Temperatur, bei welcher die gesamte Flüssigkeit eben vollständig in Dampf übergegangen ist, resp. absteigend die Temperatur, bei welcher eben die erste Flüssigkeit erscheint, und hat alsdann einen Punkt der Dampfisotherme; auf diese Weise kann man beliebig viele Punkte bestimmen.

Wird ferner in das Rohr so viel Flüssigkeit gebracht, dass ein Teil nicht in Dampf übergeht, und bestimmt man durch Ablesung an einer angemessenen Teilung das Volum der Flüssigkeit und des Dampfes, so kann man durch Benutzung nach vorstehender Methode gefundener Dampfdichten die Flüssigkeitsdichten berechnen.

Der Verf. entwickelt die zugehörigen Formeln und erläutert das Verfahren an einigen Beispielen. *W. O.*

---

49. Über strahlende Energie von B. Galitzin (Wied. Ann. **47**, 478—495. 1892). Ein leerer Cylinder vom Querschnitt eins sei durch einen schwarzen Körper begrenzt, dessen Emissionsvermögen ε ist. Die gesamte in der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge ist dann $E = 2\pi\varepsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi$, d. h. $E = \pi\varepsilon$. Die in der Volumeneinheit enthaltene Energie e ist, wenn der Cylinder durch einen absoluten Spiegel geschlossen ist, $e = \frac{4E}{V}$, wo V die Geschwindigkeit der Fortpflanzung ist. Nun wird auf verschiedene Weise bewiesen, dass der Spiegel den Druck P

$$P = T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{de}{dT} \, dT - e$$

erfahren muss, wobei sich ferner ergiebt

$$\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{e}{T}.$$

Andererseits wird für den Druck P abgeleitet

$$P = 2 \frac{2\pi\varepsilon}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\varphi \sin\varphi \, d\varphi, \quad P = \frac{1}{3} e.$$

Wird nun in der vorigen Gleichung P durch e ersetzt, so folgt

$$\varepsilon = A T^4,$$

das Stefansche Strahlungsgesetz. Ebenso ist $P = CT^4$.

Weitere Betrachtungen auf dem Boden der elektromagnetischen Lichttheorie führen zum Clausiusschen Emissionsgesetz, nach welchem $\varepsilon_k = k\varepsilon$, wo ε_k die in der Volumeinheit des Mediums mit der Diëlektrizitätskonstante k enthaltene Energie ist, indem $k = n^2$ (n = Brechungskoëffizient) gesetzt wird.

Schliesslich wird die Beziehung dieser Ergebnisse zum zweiten Hauptsatze der Thermodynamik dargelegt. *W. O.*

---

50. Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden von K. R. Koch und A. Wüllner (Wied. Ann. **45**, 475—507 und 759—797. 1892). Die Ergebnisse der ausgedehnten Untersuchung werden von den Verff. folgendermassen zusammengefasst.

1. An kurzen Drahtelektroden in verdünnter Schwefelsäure zeigt sich eine mit wachsender Stromstärke erheblich wachsende Polarisation.

2. Die Polarisation besteht aus einer elektromotorischen Gegenkraft und einem Widerstande, der als Übergangswiderstand bezeichnet wird. Die elektromotorische Gegenkraft ist nicht abhängig von der Länge der Spitzen und ausser bei verdünnten Lösungen unter 1 Prozent nicht abhängig von der Konzentration der Lösung. Dieselbe hat jenen Wert, welcher sich die Polarisation von Platten bei wachsender Stromdichte annähert, 3·79 *V*.

3. Der Übergangswiderstand ist für eine gegebene Drahtelektrode und eine gegebene Lösung unabhängig von der Stromstärke. Für ein gegebenes Elektrodenpaar ist er proportional dem spezifischen Leitungswiderstand der Lösung; für eine gegebene Lösung nimmt er mit wachsender Länge der Drahtelektroden erheblich ab.

4. Die Sätze unter 2 und 3 gelten nur bis zu einer gewissen, von der Länge der Drahtelektroden und der Leitfähigkeit der Lösung abhängigen Stromstärke. Ist diese erreicht, so bewirkt eine Vergrösserung der elektromotorischen Kraft den „Stromumschlag"; durch plötzliches Wachsen der Polarisation an der kleineren Elektrode wird der Strom sehr schwach, es bleibt nur der „Reststrom" übrig.

Die Stärke des Reststromes wird bei einer weiteren Vermehrung der elektromotorischen Kraft nicht vermehrt, die Folge dieser Vergrösserung ist nur eine dieser Zunahme gleiche Zunahme der Polarisation. Die Stärke des Reststromes ist für längere Drahtelektroden grösser, als für kürzere, sie scheint ebenfalls grösser zu sein, wenn der Stromumschlag durch Wachsen der Sauerstoffpolarisation eingetreten ist, als beim Wachsen der Wasserstoffpolarisation.

5. Nach dem Auftreten des Reststromes durch Wachsen der Polarisation an der Anode wird diese rasch verzehrt; sie gerät in lebhaftes Glühen und hat grosse innere Spannungen. An der Kathode zeigt sich im entsprechenden Falle eine bläulichweiss leuchtende Gashülle, welche bei zunehmender elektromotorischen Kraft die ganze Elektrode einhüllt. Diese wird dann ebenfalls glühend, bleibt aber unversehrt.

6. Auch Zink- und Kupferelektroden in ihren Sulfaten zeigen mit wachsender Stromstärke wachsende Polarisation und einen Umschlag. Man kann die grosse Polarisation an grösseren Anodenflächen bei geringerer Stromdichte erhalten, wenn man sie vorher an einem kleinen Teile der Oberfläche durch grössere Stromdichte hervorgerufen hat. *W. O.*

---

51. Zur Übereinstimmung der physikalischen Arbeitsgesetze von H. Januschke in Teschen (S.-A. ohne Quellenangabe, 10 S.) Es wird die Zerlegbarkeit der Energiewerte in Faktoren, welche die Namen, Wirkungsgrad und Verwandlungsgrösse erhalten, erläutert und an verschiedenen Beispielen durchgeführt. Von Interesse ist die Ableitung der Lösungsgesetze auf elementarem Wege. *W. O.*

---

52. Über die Anordnung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur von Ch. Guillaume (C. r. **115**, 414. 1892; Phys. Revue **2**, 529—533. 1892). Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse zweier unabhängigen Reihen von Messungen.

T	I	II	
0°	1·00000	1·00000	
10	1·00890	1·00891	
20	1·01801	1·01803	
30	1·02731	1·02732	
40	1·03682	1·03685	
50	1·04653	1·04656	
60	1·05644	1·05646	*W. O.*

---

53. Apparat zur Demonstration der Wheatstoneschen Brückenanordnung von A. Oberbeck (Wied. Ann. **47**, 498—500. 1892). Ein Rheochord und sechs ausgespannte Neusilberdrähte sind mit den erforderlichen Messingklötzen, Stöpseln und Klemmschrauben auf einem aufrecht stehenden Brett so angeordnet, dass alle Teile der Brücke übersichtlich sind und bequem in Gebrauch genommen werden können. *W. O.*

---

54. Über die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Kadmium, Wismut und Blei durch Legierung mit anderen Metallen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 888—914. 1892). Die ausgedehnte und sorgfältige Untersuchung führt zu einer weiteren Bestätigung der neueren Theorie der Lösungen, da die theoretisch vorauszuberechnenden Erniedrigungen in sehr vielen Fällen mit der Erfahrung stimmten, während in den abweichenden Fällen regelmässig der Nachweis geführt werden konnte, dass die Voraussetzung der Rechnung (dass reines Lösungsmittel auskrystallisiert) nicht erfüllt war.

Die nachstehende Tabelle enthält die „Atomerniedrigungen" für ein Atom Zusatz in 100 Atomen Lösungsmittel

	Lösungsmittel				
	Na	*Cd*	*Sn*	*Pb*	*Bi*
Theoretischer Wert		4·5	3·0	6·5	2·08
Li	1·2	—	—	—	—
Na	—	4·5	2·8	1·2	2·0
Mg	—	—	2·8	4·6	—
Al	—	—	1·3	—	—
K	3·6	—	—	—	—
Ca	—	—	2·4	—	—
Ni	—	3·6	2·9	—	—
Cu	—	2·7	2·9	6·3	—
Zn	—	4·7	2·6	5·1	1·2
As	—	(10·3)	—	5·9	1·5
Ag	—	2·2	2·9	6·0	0·8
Pd	—	—	2·8	6·5	2·0
Cd	3·4	—	2·4	4·1	2·0
Ir	3·6	4·6	1·9	—	2·0
Sn	—	4·6	—	1·7	—
Sb	—	1·6	(2·4)	3·9	2·1
Au	4·5	4·5	2·9	6·4	(3·0)
Pt	—	2·7	—	6·4	2·1
Hg	4·5	4·5	2·4	3·4	2·1
Tl	4·2	4·4	2·9	—	2·2
Pb	—	—	2·8	—	2·0
Bi	—	4·5	2·4	3·0	2·1

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten Temperaturerhöhung. *W. O.*

---

55. Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. II. von A. Oberbeck (Wied. Ann. **47**, 353—379. 1892). Die auf Papier hergestellten Schichten kolloiden Silbers zeigen dieselbe Mannigfaltigkeit, welche

sich in ihrer Färbung ausprägt, auch in ihrer Leitfähigkeit, denn diese ändert sich durch Erwärmung, Belichtung, durch den Einfluss chemischer Reagentien, mechanischen Zwang, und zwar meist nach der Seite der besseren Leitung. *W. O.*

---

56. Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe von V. Meyer und F. Müller (Journ. f. pr. Ch. **46**, 161—188. 1892). Im Gegensatze zu den bisherigen Annahmen haben die Verf. gefunden, dass bei mässiger Einwirkung von Halogen auf halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe jenes nie an das Kohlenstoffatom tritt, welches bereits Halogen enthält, sondern immer an ein benachbartes. Ist kein halogenfreies Kohlenstoffatom mehr vorhanden, so erfolgt die Substitution nur sehr schwierig und unter Nebenreaktionen, Verkohlung u. dergl. *W. O.*

---

57. Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser von W. Meyerhoffer (Wien. Ak. Ber. **101**, IIb, Juli 1892). Das Doppelsalz ist $CuCl^2$, $LiCl$, $2H^2O$; die Bestimmung seiner Löslichkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse bei Gegenwart der Bestandteile ergab nichts prinzipiell Neues. Auffällig ist, dass das Salz granatrot gefärbt ist, statt blau oder grün, wie die anderen wasserhaltigen Doppelsalze des Kupferchlorids. Der Verf. vermutet daher, dass das Krystallwasser nicht an das Kupferchlorid, sondern an das Lithiumchlorid gebunden sei (vorausgesetzt, dass es überhaupt an das eine oder das andere Salz allein gebunden ist. Ref.). *W. O.*

---

58. Über die adiabatischen Linien eines Systems aus Flüssigkeit und Dampf von C. Raveau (Journ. de Phys. (3) **1**, 461—470. 1892). Aus den beiden experimentell bewiesenen Sätzen, dass die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur ihr Zeichen wechselt, indem sie bei steigender Temperatur aus negativen Werten in positive übergeht, und dass sie beim kritischen Punkt negativ unendlich wird, leitet der Verf. durch geometrische und analytische Betrachtungen folgende weitere Sätze ab:

Beim kritischen Punkt ist die spezifische Wärme v_s der Flüssigkeit positiv unendlich.

Das Verhältnis $\frac{\text{spezifische Wärme des Dampfes}}{\text{spezifische Wärme der Flüssigkeit}}$ ist gleich — 1 beim kritischen Punkt.

Innerhalb der Sättigungskurve nimmt die an einer Parallelen zur v-Axe gemessene Entfernung der adiabatischen Linien mit abnehmender Temperatur zu.

Beim Eintritt in die Sättigungskurven werden die adiabatischen Linien gebrochen und wenden sich der v-Axe zu.

Eine adiabatische, unendlich kleine Druckverminderung bringt eine Trennung von Flüssigkeit und Dampf hervor, deren Mengenverhältnis sich von der Einheit nur um ein unendlichkleines von der Ordnung der Druckverminderung entfernt.

Hierzu macht P. Duhem die Bemerkung, dass er in einer Arbeit über den gleichen Gegenstand von der Voraussetzung ausgegangen sei, dass die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bei der Annäherung an den kritischen Punkt sich endlichen positiven Werten nähern, während Raveau die gleiche Annahme für

die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum gemacht habe. Die Ergebnisse rechtfertigen die zweite Voraussetzung, und die aus der ersten entwickelten Schlüsse sind daher zurückzuziehen. *W. O.*

---

59. Bemerkung über die kritische Temperatur von B. Galitzin (Journ. de phys. (3) **1**, 474—478. 1892). Das gewöhnliche Verfahren, die kritische Temperatur zu bestimmen, muss etwas zu niedrige Werte geben, da das Volum im allgemeinen kleiner sein wird, als das kritische, und daher auch der Druck und die Temperatur, bei welcher die Trennungsfläche verschwindet, etwas unter dem wahren Wert liegen müssen. Um letzteren zu finden, schlägt der Verf. ein Verfahren vor, welches er indessen praktisch noch nicht erprobt hat.

Ferner weist er darauf hin, dass wenn das Volum der Röhre etwas über dem kritischen Volum ist, die Trennungsfläche bei der Annäherung an den kritischen Punkt immer tiefer liegen und schliesslich unten verschwinden müsse, während ein etwas zu grosses Volum ein Verschwinden der Trennungsfläche nach oben bedingt. Im Falle der Gleichheit wird das Verhältnis der beiden Volume unbestimmt, $\frac{0}{0}$; durch die Betrachtung der Differentialquotienten beider Dichten nach der Temperatur ergiebt sich aber, dass die Trennungsfläche gerade in der Mitte liegen muss. *W. O.*

---

60. Refraktometrisches von J. F. Eykmann (Ber. 1892, 3069—3079). Der Verf. hat folgende Molekularrefraktionen bestimmmt:

	M_1		M_2	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Piperidin $C^5H^{11}N$	43·42	43·49	26·01	26·05
Methylpiperidin $C^6H^{13}N$	51·50	51·28	30·96	30·71
Methyl-α-Methylpyrrolidin $C^6H^{13}N$	51·24	51·28	30·89	30·71
$\alpha\alpha_1$ (2·5) Dimethylpyrrolidin $C^6H^{13}N$	50·97	50·93	30·70	30·52
Butallylmethylkarbinamin $C^6H^{13}N$	52·99	52·93	31·92	32·11
Methyl-α-pipekolin $C^7H^{15}N$	58·74	58·72	35·28	35·18
Methyl-$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin $C^7H^{15}N$	58·63	58·72	35·30	35·18
Dimethylpiperidin $C^7H^{15}O$	60·71	60·72	36·68	36·77
Pentallylkarbindimethylamin $C^8H^{17}N$	68·40	68·16	41·26	41·24
Butallylmethylkarbindimethylamin $C^8H^{17}N$	68·01	68·16	40·99	41·24
α-Methyltropidin $C^9H^{15}N$	73·23	72·44	43·29	43·22
β-Methyltropidin $C^9H^{15}N$	75·79	72·44	44·39	43·22
Diallyl C^6H^{10}	46·33	46·06	28·08	27·96
Tropiliden C^7H^8	51·50	50·34	30·32	29·94
Tropilen $C^7H^{10}O$	53·05	52·21	31·45	31·50
Tropidin $C^8H^{13}N$	61·73	63·00	36·59	37·16
Tropin $C^8H^{15}NO$	64·62	66·29	38·29	39·17
Ekgonin $C^9H^{15}NO^3$	79·90	82·44	46·44	49·05
Pseudotropin $C^8H^{13}NO^2$	64·30	67·0	38·38	39·42
Acetonylaceton $C^6H^{10}O^2$	48·85	48·64	29·67	29·36

Bezüglich der Diskussion des vielfach interessanten Materials muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

61. Über den elektrischen Widerstand von reinen Metallen, Legierungen und Nichtmetallen beim Siedepunkt des Sauerstoffs von J. Dewar und J. A. Fleming (Phil. Mag. (5) **34**, 326—337. 1892). Alle Widerstände zeigen, wenn sie gegen die absolute Temperatur in ein Koordinatennetz gebracht werden, Kurven, welche beim absoluten Nullpunkt den Widerstand Null ergeben würden. Aluminium ist geradlinig, *Fe*, *Ni*, *Sn* und *Cu* sind nach oben konkav, *Au*, *Pt*, *Pd*, vielleicht *Ag* sind nach oben konvex. Die Unterschiede gegen die Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sind sehr gross; Eisen leitet bei — 197° dreiundzwanzigmal besser als bei 100°. Kleine Unreinheiten vermindern ausserordentlich den Temperaturkoëffizienten, am wenigsten bei ähnlichen Metallen, wie Platin und Iridium oder Rhodium. Die Temperaturkurven sind nicht nach dem absoluten Nullpunkt gerichtet.

Die mittleren Temperaturkoëffizienten zwischen 0° und 100° sind:

$Ag = 0{\cdot}00384$, $Al = 0{\cdot}00390$, $Cu = 0{\cdot}00410$, $Fe = 0{\cdot}00531$, $Pt = 0{\cdot}00354$, $Sn = 0{\cdot}00509$, $Ni = 0{\cdot}00500$. *W. O.*

---

62. Über Dipropargyl *p* **und Benzol** von J. W. Brühl (Ber. 1892, 2638 bis 2646). An Präparaten von L. Henry wurden folgende Molekularrefraktionen ermittelt:

α	Na	γ
25·81	25·99	26·82
25·57	25·74	26·57

Der für Natriumlicht berechnete Wert ist 25·39. *W. O.*

---

63. Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage von G. Jaumann (Wiener Akadem. Sitzungsber. **101**, II, Mai 1892. 44 S.). Der Verf. verwirft die Atomhypothese gänzlich und denkt sich die chemisch verschiedenen Zustände der Materie als Ausdruck einer Funktion, die er das Chemial (analog dem Potential) nennt. Diese Zustände sind unendlich viele, entsprechend den unendlich vielen möglichen Werten des Chemials. Das Chemial multipliziert mit der „chemischen Kapazität" giebt die Energie; die chemische Kapazität wird bei verschiedenen Stoffen proportional dem Volum gesetzt. Verbinden sich zwei Stoffe, so entsteht nicht etwa ein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch aus gleichen Volumen aller Stoffe, deren Chemialwerte zwischen denen der Bestandteile liegen.

Es muss im einzelnen in der Abhandlung nachgesehen werden, wie der Verf. diese Sätze mit den bekannten Thatsachen in Einklang zu bringen sucht. Dem orthodoxen Atomistiker werden dabei die Haare zu Berge stehen. Aber auch der Ref., so sehr er mit dem Verf. darin sympathisiert, dass die Daltonsche Hypothese ein Provisorium ist, das möglicherweise schon die längste Zeit hinter sich hat, und so nützlich ihm derartige Versuche, die bekannten Verhältnisse einmal unter ganz anderen Voraussetzungen zu betrachten, in Hinsicht auf die Befreiung des Geistes von einseitiger Gewöhnung erscheinen, kann sich nicht mit der Art einverstanden erklären, wie der Verf. mit wohlbekannten chemischen Thatsachen umspringt, einzelner thatsächlicher Irrtümer nicht zu gedenken. So dankbar die Chemie die Mithilfe der Physiker zur Lösung ihrer Probleme zu begrüssen hat,

so häufig hat sie Grund, sich darüber zu beklagen, dass die Ärzte, welche ihre Gebrechen zu heilen unternehmen, sich vorher nicht genau genug mit dem Organismus bekannt gemacht haben, an dem sie sich zu erproben gedenken.

Alles in allem ist es indessen eine gute Geistesübung, dem Verf. auf seinen ungewohnten Wegen zu folgen und bei dieser Gelegenheit die Festigkeit der Grundlagen des gegenwärtigen Gebäudes einer erneuten Prüfung von selten betretener Stelle aus zu unterwerfen. *W. O.*

---

64. Beitrag zur Lehre von der Atmung der Eier von G. Hüfner (Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. 1892, 467—479). Mittelst eines dem Bunsenschen Diffusiometer nachgebildeten Apparates wurde zunächst ermittelt, dass die Kalkschale der Eier ohne das Häutchen Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff mit abnehmender Leichtigkeit, und zwar proportional dem Druckunterschied, durchtreten lässt. Auch bei mit dem Häutchen versehener Eischale geht Kohlensäure schneller durch als Sauerstoff und Stickstoff, Wasserstoff geht aber am schnellsten durch. Diese Zahlen zeigen keinerlei Beziehung zu den Dichten, welche für den Durchtritt der Gase durch Graphit (Graham) und Hydrophon (Hüfner) massgebend sind.

W. O.

---

65. Über die spezifische Wärme von Kochsalzlösungen verschiedenen spezifischen Gewichtes von H. v. Strombeck (Proc. Franklin Inst., Chem. Sec. Aug. 1892, 8 S.).

Die zu praktischen Zwecken (Kältemaschinen) bestimmten Werte sind:

Spez. Gew. bei 15°5	% Salz	Spez. Wärme
1·0205	3·4496	0·96440
1·0375	5·1698	0·94284
1.0500	6·8547	0·91561
1·0625	8·5377	0·89819
1·0750	10·2165	0·86295
1·0875	11·8569	0·85610
1·1000	13·4960	0·84233
1·1125	15·1313	0·82810
1·1250	16·7096	0·81998
1·1375	18·2864	0·80631
1·1500	19·8649	0·80050
1·1625	21·3871	0·79417
1·1750	22·9030	0·78936
1·1875	24·4199	0·78633
1·2000	25·8884	

Die spezifischen Wärmen sind, wie bekannt, stets kleiner, als die aus den Bestandteilen berechneten Werte. *W. O.*

Bücherschau.

Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium von N. Menschutkin. Deutsch von O. Bach. 3. Aufl. XI u. 486 S. Leipzig, Quandt & Händel. 1892. Preis: geh. M. 7.50; geb. M. 9.—.

Von dem bekannten vortrefflichen Buche des russischen Chemikers ist nach der sechsten Anflage des Originals die dritte der deutschen Übersetzung erschienen, in welcher, sehr zum Vorteile des Buches, qualitative und quantitative Analyse gesondert behandelt sind. Der Charakter des Buches, welches von einem nicht geringen Lehrtalent des Verf. Zeugnis ablegt, ist nicht der eines Kompendiums; mit grosser Sorgfalt, die eine gewisse Breite nicht scheut, wird dem Schüler alles Wissenswerte über jede einzelne Reaktion, die er auszuführen hat, auseinandergesetzt. Dadurch kann wohl am ehesten die Hauptgefahr des analytischen Unterrichts, die bloss mechanische Ausführung der Reaktionen, vermieden werden.

Im einzelnen wüsste der Ref. nicht viel anzuführen. Die Einteilung ist die übliche, mit den Alkalimetallen beginnende. Der Ref. möchte hier den Verfasser bitten, sorgfältig zu erwägen, ob nicht eine Anordnung nach der Reihenfolge der beim systematischen Gang der Analyse erhaltenen Reaktionen zweckmässiger wäre, wonach die Schwermetalle, voran die durch Salzsäure fällbaren, zuerst abgehandelt werden. Der Ref. hat nach beiden Methoden unterrichtet, giebt aber der letzteren unbedingt den Vorzug. *W. O.*

Chemical Theory for Beginners by L. Dobbin and J. Walker. VIII u. 240 S. London, Macmillan & Co. 1892.

Die englische Pädagogik sucht, seitdem sie erwacht ist, in einigem Gegensatze zur deutschen ihr Heil vor allen Dingen darin, die Arbeit dem Schüler so leicht als möglich zu machen. Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Bestrebungen unter Umständen zu vorzüglichen Ergebnissen geführt haben; das ausserordentlich inhaltreiche kleine Buch von Maxwell, Matter und Motion, ist wohl das glänzendste Beispiel für diese Richtung. Wenn auch der Ref. von der deutschen Weise, die dem Schüler ein grösseres Mass von Unbequemlichkeit aufzubürden sich nicht scheut, nicht gern abgehen möchte, so lassen sich doch andererseits im gegebenen Falle die Erfolge jener Bestrebungen auch in unsrer Pädagogik gut verwerten.

Das vorliegende Buch ist ein wohlgelungenes weiteres Beispiel in der erwähnten Richtung. In völlig elementarer Weise wird der Leser durch die Grundlehren der allgemeinen Chemie bis zu einem Verständnis der Hauptergebnisse der neueren Theorien von van't Hoff und Arrhenius geführt. Es ist nicht zu zweifeln, dass das Werkchen infolge der glücklich getroffenen einfachen und anschaulichen Darstellung viel zu der Verbreitung des Verständnisses für die neueste Entwicklungsphase der chemischen Wissenschaft beitragen wird. Zur besonderen Genugthuung gereicht dem Ref. die ausgiebige Benutzung seiner in Lehrbüchern und Abhandlungen niedergelegten Bemühungen um das anschaulichere Verständnis der neueren Theorien. *W. O.*

Grundzüge der Molekularphysik und der mathematischen Chemie von Dr. W. C. Wittwer. 2. Aufl. X und 304 S. Stuttgart, K. Wittwer. 1893. Preis 6 Mk.

Auf Grund der Annahme, dass die natürlichen Objekte aus Atomen von Materie und Äther bestehen, von denen sich die gleichartigen abstossen, die ungleichartigen anziehen, und zwar nach dem Newtonschen Gesetze, bringt der Verfasser eine grosse Anzahl von Rechnungen vor, deren Komplikation er selbst wiederholt beklagt. Ergebnisse dieser Rechnungen, welche irgendwo zu einer schärferen Zusammenfassung bekannter wissenschaftlicher Thatsachen, oder zu dem Nachweis noch unbekannter Beziehungen geführt hätten, hat der Ref. in dem Buche nicht aufzufinden vermocht. Auch ist ihm nicht bekannt, dass in den 7—8 Jahren, während welcher sich die erste Auflage in den Händen des wissenschaftlichen Publikums befunden hat, ein derartiges Ergebnis von anderer Seite ihrem Inhalte abgewonnen worden wäre.

Der Verf. erklärt die gegenwärtigen chemischen Analysen insofern für unvollständig, als in ihnen auf den Äther keine Rücksicht genommen wird. Die Thatsache, dass die Erfahrung bisher keine solche Rücksichtnahme notwendig gemacht hat, scheint dem Ref. diese Vernachlässigung genügend zu rechtfertigen. In der That verdankt der Äther seine Existenz in den Lehrbüchern nur der mechanistischen Hypothese, d. h. der unbewiesenen Annahme, dass alle natürlichen Vorgänge rein mechanische seien. Sowie man die durch die Entwicklung der Wissenschaft unvermeidlich werdende Erkenntnis gewonnen hat, dass als einzige Realität in der Aussenwelt nur die Energie anzusehen ist, wird der Begriff der Materie ein abgeleiteter und die mechanischen Vorgänge treten in die Reihe der übrigen energetischen Vorgänge zurück, vor denen sie nur den Vorzug älterer Bekanntschaft haben. Demgemäss lässt sich erwarten, dass der der mechanistischen Hypothese zu Liebe erfundene und zu einem Träger der widersprechendsten Eigenschaften gemachte Äther noch im Laufe dieses Jahrhunderts abgedankt wird, nachdem er wie alle altgewordenen Hypothesen in seinen letzten Lebensjahren weit mehr störend als fördernd gewirkt hat.

Mit dem eben Gesagten hat der Ref. seinen Standpunkt zu dem Zweck und Inhalt des vorliegenden Buches hinlänglich gekennzeichnet, und kann die eingangs erwähnte Thatsache eines weiteren Misserfolges des Versuches, durch den mathematischen Ausbau der Ätherhypothese die Wissenschaft im Kirchhoffschen Sinne der kurzen und umfassenden Beschreibung der Thatsachen zu fördern, nur als eine weitere Bestätigung der Unerspriesslichkeit jener Grundhypothese im Interesse ihrer baldigen Beseitigung willkommen heissen. *W. O.*

Chemiker-Kalender für 1893 von Dr. Rud. Biedermann. 14. Jahrgang. Mit einer Beilage. 377 + 193 S. Berlin, J. Springer. 1893. Preis 3 Mk.

Der Inhalt dieses Hilfsbuches ist zu wohlbekannt, als dass es nötig wäre, ihn besonders aufzuführen. Vermehrungen hat diesmal besonders die sehr ausgedehnte Tabelle der Haupteigenschaften von rund 2000 organischen Verbindungen aufzuweisen, welche über 100 Seiten einnimmt. In der Beilage ist ein Bildnis und eine kurze Biographie A. W. v. Hofmanns mitgeteilt.

Insofern ist indessen der Kalender noch nicht mit der Zeit fortgeschritten, als er noch immer das obsolet gewordene Atomgewicht 15·96 des Sauerstoffes als

Grundzahl führt. Will man den unzweckmässigen Gebrauch, $H = 1$ statt $O = 16{\cdot}00$ zu setzen, beibehalten, so muss jedenfalls $O = 15{\cdot}87$ und nicht 15·96 gerechnet werden, da auf ersterer Zahl sich fast ausnahmelos alle neueren Bestimmungen vereinigen, während für die zweite Zahl ausser dem Trägheitsgesetz gegenwärtig kein Grund anzuführen ist. Auch Magnesium figuriert mit einer dem jetzigen Stande der Wissenschaft nicht angemessenen Zahl. Der Herausgeber hat bisher von seinem Streben, den Kalender auf der Höhe der Zeit zu halten, so vielfach Zeugnis abgelegt, dass es wohl nur dieser Erinnerung bedürfen wird, um ihn zu einer Durchsicht der entsprechenden Tabellen zu veranlassen. *W. O.*

Die Bestimmung des Molekulargewichts in theoretischer und praktischer Beziehung von Dr. K. Windisch. XVII u. 542 S. Berlin, Springer. 1892. Preis 12 Mk.

Das zeitgemässe Buch enthält eine sehr fleissige Zusammenstellung der auf die Theorie und Praxis der Molekulargewichtsbestimmungen bezüglichen Arbeiten. Nach einer Einleitung über die geschichtliche Entwicklung des Molekularbegriffs werden zunächst die chemischen Methoden, sodann die physikalischen, und zwar die aus dem Gasvolumgewicht, dem osmotischen Druck, der Gefrierpunktserniedrigung, der Dampfdruckverminderung und der Löslichkeitsänderung erörtert. Es folgen dann die Erscheinungen der gewöhnlichen und der elektrolytischen Dissociation, die Bestimmung der Molekulargewichte aus den elektromotorischen Kräften und endlich die Molekulargewichte fester Körper nach van't Hoffs Theorie der festen Lösungen.

Der Verfasser hat eine sehr schätzbare Vollständigkeit in der Zusammenstellung und Bearbeitung der vorhandenen Litteratur erreicht, wie ich denn in der That keine Lücke von irgendwelchem Belang gefunden habe. In der Darstellung hält er sich mit Recht vorwiegend an den Wortlaut der Originale. In Bezug auf die zum Teil noch von den Gegnern als schwebend angesehenen Diskussionen über die Theorie der elektrolytischen Dissociation entscheidet er sich zu gunsten der letzteren und giebt so Zeugnis ab von der siegenden Gewalt, welche die neueren Anschauungen auf jeden ausüben, der sich ernstlich mit ihnen bekannt macht.

Das Buch ist somit für jeden Chemiker, insbesondere für die lehrenden Kollegen, von grossem Nutzen. Neben demselben wäre allerdings ein kleines handliches Werkchen von Wert, welches kurze aber genaue Anweisung für die Praxis der wichtigsten Methoden giebt und die wesentlichsten Tabellen bringt. *W. O.*

Leitfaden für den ersten Unterricht in der anorganischen Chemie auf rein experimenteller Grundlage von M. Rosenfeld. 153 S. Freiburg i. B, Herdersche Verlagshandlung. 1892. Preis 2 Mk.

Diese Einleitung in die Chemie enthält eine sorgfältig erwogene und angemessen durchgeführte Darlegung der Hauptsachen des Gebietes. Eine besondere Eigentümlichkeit des Buches bilden die sorgfältigen und ausführlichen Beschreibungen zahlreicher Unterrichtsversuche, die vielfach vom Verf. selbst ausgebildet sind. Was das Buch hierdurch an Handlichkeit für den Schüler eingebüsst hat, gewinnt es an Brauchbarkeit für den Lehrer, namentlich für den weniger Geübten und Erfahrenen. Solange an unseren Universitäten noch nicht für eine systema-

tische Unterweisung in Schulversuchen für Lehramtskandidaten Sorge getragen worden ist, über deren erfolgreiche Benutzung ein Ausweis verlangt werden müsste, wird ein solches Werk vielen von grossem Nutzen sein. *W. O.*

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktions-Technik von Dr. J. M. Eder. 3. Aufl. X. u. 118 S. Halle a. S., Knapp. 1892. Preis 2 Mk.

Diese Zusammenstellung der in der vom Verf. geleiteten Lehranstalt in Wien angewendeten und somit fast täglich neu erprobten Vorschriften und tabellarischen Hilfsmitteln ist für jeden, der photographische Methoden benutzt, von grösstem Wert, da sie ihm ganz zuverlässige Unterlagen für seine Arbeiten liefert. Als ein besonderer Vorzug des Buches muss erwähnt werden, dass es nur ein oder zwei Vorschriften für jedes Ding enthält und somit dem Benutzenden alle Unsicherheit der Wahl erspart. Die Tabellen werden nichts wesentliches vermissen lassen. *W. O.*

Organische Reaktionen und Reagentien von Dr. Ed. Seelig. XVI u. 856 S. 1892. Stuttgart, Cottasche Buchhandlung. Preis: 15 Mk.

In keiner Wissenschaft ist der Nachrichtendienst so gut geordnet und so sorgfältig durchgeführt, wie in der Chemie. Es ist dies ein Ergebnis der Notwendigkeit, das ausserordentlich grosse Thatsachenmaterial in Ordnung halten zu müssen, um es übersehen und benutzen zu können, und entspricht der grossen Zahl von Arbeitern in diesem Gebiete, welche ja nur zum kleinen Teil in den Laboratorien der Hochschulen, zum grösseren in der Praxis thätig sind; letzteren ist die praktische Einrichtung der chemischen Litteratur eine wichtige Angelegenheit.

Auch das vorliegende Buch ist aus solchen Bedürfnissen zunächst hervorgegangen. Es giebt für die in der organischen Chemie vorkommenden Reaktionen ausführliche Mitteilungen über deren Verlauf, sowie die Herstellung der erforderlichen Gasströme. In jedem Kapitel sind die etwaigen Abweichungen im Verlauf und Ergebnis der gleichen Reaktion bei analogen Stoffen zusammengestellt, wobei ein sehr reichliches Litteraturmaterial Verwendung findet.

Das Buch gliedert sich in zehn Abschnitte, zunächst die Halogenderivate, die Alkohole und dergl., die Säuren, deren Amide und Nitrile, die Schwefelverbindungen, die Nitrokörper und Verwandtes, die Amidokörper, die Diazokörper und dergl. der Fettreihe umfassend. Der zweite Teil handelt von den Kohlenstoffringen, den *C-N*-Ringen und den Ringen, welche ausserdem Schwefel oder Sauerstoff enthalten.

Das Werk wird sich sowohl im chemischen Laboratorium als nützlich erweisen, wie auch für die noch zu schaffende allgemeine Lehre von den Reaktionsgesetzen eine schätzbare Grundlage sein. *W. O.*

Zeitschrift für anorganische Chemie, herausgegeben von G. Krüss. Erster Band. 514 S. 1892. Hamburg und Leipzig, L. Voss. Preis 12 Mk.

Von der bereits erwähnten (**9**, 775) Zeitschrift liegt der erste Band, der eine stattliche Anzahl von Originalabhandlungen nebst Referaten enthält, seit der Mitte dieses Jahres fertig vor und hat den auf diesem Gebiete Arbeitenden die

gewünschte gemeinsame Unterkunft gewährt. Auf einzelne Abhandlungen, die das Gebiet der Zeitschrift f. physik. Ch. berührten, ist bei Gelegenheit der Referate eingegangen worden; als Gesamteindruck des vorliegenden Bandes ergiebt sich ein Bild recht reger und erfolgreicher Thätigkeit in diesem ältesten Gebiete der Chemie. Wenn auch freilich aus dem Rahmen dieser Arbeiten neue Probleme oder Ideen, von denen künftig eine neue Epoche in der Entwicklung dieses Gebietes zu zählen sein wird, nicht hervorzutreten scheinen, so wird doch unzweifelhaft, wenn solche zur Zeit überhaupt möglich sind, die Zeitschrift für anorganische Chemie zu den Hilfsmitteln gehören, durch welche sie gegebenen Falles früher und erfolgreicher ihren Einfluss werden üben können. *W. O.*

Übersichtstabelle der 32 Abteilungen der Krystallformen mit Erläuterungen, Beispielen und graphischer Darstellung nach Gadolin zusammengestellt von P. Groth. Ein Blatt gr. 8 mit Umschlag. 1892. Leipzig, W. Engelmann. Preis 1 Mk.

Die vorliegende Tabelle kommt dem Bedürfnis, ein handliches Hilfsmittel zur Einprägung und Erinnerung bezüglich der eben vollzogenen Umgestaltung der geometrischen Krystallographie zu haben, in sehr bequemer Weise entgegen und ist allen, welche mit krystallographischen Arbeiten zu thun haben, bestens empfohlen. *W. O.*

Ausführliches Handbuch der Photographie von J. M. Eder. Bd. I. 2. Auflage. Halle a. S. 1892, W. Knapp. Preis à Lfg. M. 1.—.

Von der bereits früher **6**, 383 und **7**, 616 angezeigten neuen Auflage des ausgezeichneten Handbuches, dessen Stellung in der wissenschaftlichen Litteratur der Photographie unbestritten ist, liegt nunmehr mit der 23. Lieferung der erste Band abgeschlossen vor. Derselbe besteht aus den vier Teilen, die Geschichte der Photochemie und Photographie, die eigentliche Photochemie, die Photometrie und Photographie bei künstlichem Licht, und die photographischen Objektive, ihre Eigenschaft und Prüfung behandelnd.

Das Werk hat sich fortlaufend auf der Höhe gehalten, welche demselben schon früher nachzurühmen war. Neben ausserordentlicher Vollständigkeit in den Litteraturangaben, welche es zu einem zuverlässigen Repertorium in diesem weitschichtigen Gebiete macht, enthält es ausgedehnte Partien, in welchen der Verf. nicht als Referent, sondern aus eigener Erfahrung das Wort nimmt, und er erreicht auf diese Weise, dass sein Werk für den Praktiker nicht minder nützlich ist, als für den, welcher sich vorwiegend mit der wissenschaftlichen Seite der Photochemie beschäftigt. *W. O.*

Über die Isothermenflächen von Salzlösungen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 8 Textfiguren.)

Nachdem ich in meiner letzten Arbeit[1]) gezeigt habe, dass man die Isothermenflächen für ein Gemenge von drei Stoffen konstruieren kann, will ich das im folgenden thun für den Fall einer Lösung von zwei Salzen in Wasser.

Bezüglich der in jener Arbeit gezeichneten Fläche für drei nicht beliebig mischbare zu verflüssigende Stoffe habe ich vergessen hervorzuheben, dass die Figur (S. 727) für den Fall gilt, dass das Gemenge der zwei ersten Stoffe schon bei einem Druck homogen wird, welcher kleiner ist, als der Verflüssigungsdruck des dritten. Wird dasselbe erst bei einem höheren Druck homogen, wie es beispielsweise bei einem Gemenge von Quecksilber, Wasser und Kohlensäure der Fall ist, so hat der nach links gelegene Teil der Fläche ein etwas anderes Aussehen, es rückt der Punkt c des Dreiecks abc in die Ebene $z = 0$ auf die Isotherme des Gemenges der zwei ersten Stoffe, und die Punkte des Dreiecks entsprechen nicht zwei flüssigen und einem gasförmigen Zustand, sondern drei flüssigen und einem gasförmigen; die Punkte der Geraden ca drei flüssigen Zuständen. An diese Gerade schliesst sich ein Konoïd an, welches ebenfalls drei flüssigen Zuständen entspricht, darauf folgt noch eine Partie entsprechend zwei flüssigen Zuständen, bis endlich die Fläche wieder theoretisch wird. Die Umänderung der Fläche für diesen Fall ist so einfach, dass eine Zeichnung überflüssig ist.

Einige Worte möchte ich noch auf den Fall verwenden, wenn zwei oberhalb ihrer kritischen Temperatur befindliche Gase in Berührung sind mit einem bei der vorhandenen Temperatur zu verflüssigenden; z. B. Sauerstoff und Stickstoff zusammen mit Wasser. Die Isotherme des Wassers kommt dabei in die Ebene $z = 0$ zu liegen, ebenso diejenige des der beiden anderen Stoffe, bei welchem die Gewichtseinheit bei gleichem Volumen bei der betreffenden Temperatur den kleinsten

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 722. 1892.

Druck hat, das ist aber der Sauerstoff; die Isotherme des Stickstoffs liegt also in der Ebene $z = 1$. Für ein bestimmtes Mengenverhältnis hat nun die Isothermenfläche, wie man sich leicht überzeugen kann, eine ganz ähnliche Form wie die Fläche für zwei Stoffe, von denen einer oberhalb, der andere unterhalb seiner kritischen Temperatur sich befindet, also wie in Fig. 4 S. 560, **8.** 1891 dieser Zeitschrift, wobei die Bemerkung in **9,** (3) 326. 1892 dieser Zeitschrift zu berücksichtigen ist; jedoch mit dem Unterschiede, dass das Konoid keine Erzeugende in der Ebene $z = 0$ hat, sondern dieselbe nach einer Kurve schneidet, wie in den Figuren der letzten Arbeit. Daraus folgt nun, wie damals schon besprochen, dass ein Teil der Fläche solchen Zuständen entspricht, bei welchen der flüssige Teil den einen Stoff, also hier Stickstoff, nicht enthält, das zieht nun als notwendige Konsequenz nach sich, dass, nachdem auch der Stickstoff in der Flüssigkeit auftritt, er doch prozentisch weniger absorbiert wird, als der Sauerstoff, und nun wird uns die beobachtete Thatsache weniger sonderbar vorkommen, dass bei Atmosphärendruck die vom Wasser absorbierte Luft reicher an Sauerstoff ist, als die nicht absorbierte.

Gehen wir jetzt an die Salzlösungen.

Bevor ich die Flächen für die Lösungen zweier Salze konstruieren kann, muss ich notwendig diejenige für die Lösung eines Salzes und diejenige für die Gemenge zweier Salze allein angeben. Zur Vereinfachung werde ich dabei eine solche Temperatur voraussetzen, welche innerhalb der kritischen und der Schmelztemperatur des Wassers gelegen ist, und bei welcher die Salze und ihre Hydrate nur fest und gasförmig, nicht aber flüssig sein können. Ich mache dabei die Voraussetzung, dass bei hinreichend vergrössertem Volumen das Salz vollständig verdampfen kann; in den Zeichnungen nehme ich selbstverständlich dies Volumen verhältnismässig sehr klein an; jedoch würde an den in Betracht kommenden Teilen der Flächen selbst dann nichts wesentliches zu ändern sein, wenn dasselbe unendlich gross vorausgesetzt werden sollte. Ausserdem betone ich noch besonders, dass ich den Fall der Zersetzung eines Salzes oder eines Doppelsalzes oder ihrer Hydrate durch Wasser ausschliesse; ich werde diesen Fall, sowie auch den, dass andere Temperaturen als die oben angenommenen auftreten sollten, später behandeln.

Dass es für jeden Stoff, der in allen drei Aggregatzuständen auftreten kann, eine Temperatur giebt, unterhalb deren er nicht mehr flüssig, sondern nur fest und gasförmig sein kann, ist wohl als durch die Erfahrung bestätigt anzunehmen. Wir können es aber auch erklärlich finden, wenn wir die Änderung der Isothermen mit der Tempera-

tur betrachten. Nehmen wir zunächst die beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand sich ausdehnenden Stoffe, beispielsweise Wasser. Für diese habe ich in **8**, (5) 561. 1891 dieser Zeitschrift die Form der Isothermen unterhalb der Schmelztemperatur angegeben; ich habe dabei leider die Druckkoordinaten für den Verflüssigungsdruck des festen Stoffs zu klein genommen, dieselben müssten bekanntlich grösser sein, als diejenige des Schmelzdrucks bei der Schmelztemperatur; doch ändert das im übrigen am Wesen der Sache selbst nichts. In Fig. 1a habe ich die allgemeine Isotherme nochmals gezeichnet. Bei Volumenverkleinerung findet also in A Festwerden statt, welches in D vollendet ist, von D bis E findet Kompression des festen Stoffs statt

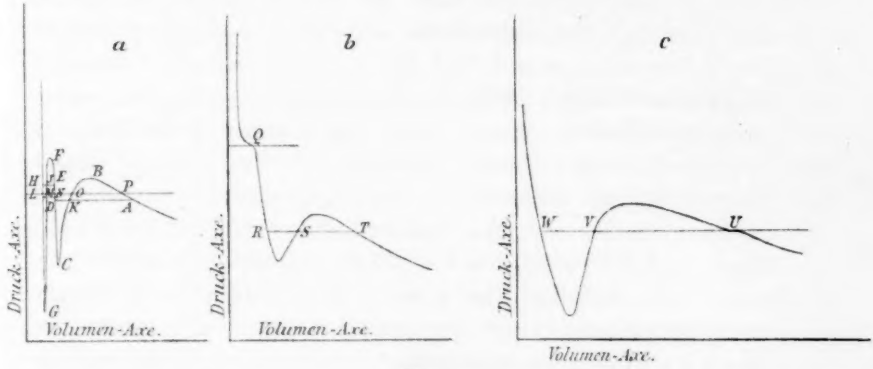


Fig. 1.

ohne Verflüssigung. Letztere beginnt in E und ist in H vollendet. PNL giebt den labilen Übergang aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen an. Je tiefer nun die Temperatur sinkt, um so geringer wird der Druck des beginnenden Festwerdens und um so höher der Druck der beginnenden Verflüssigung aus dem festen Zustand; die Hebung und Senkung, welche die theoretische Isotherme für letzteren Übergang besitzt, werden immer flacher, bis sie endlich in einem Wendepunkt zusammenfallen, wie dies Fig. 1b zeigt. Von dieser Temperatur an ist ein Flüssigwerden nicht mehr möglich, und der Stoff kann nur noch fest und gasförmig sein. Ich benutze die Gelegenheit, um hier noch folgendes zu bemerken:

In Fig. 1a ist ausser dem stabilen Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand noch der labile längs der Sehne PNS möglich. Wie aber ein Blick auf Fig. 1b zeigt, ist das für Temperaturen, welche unmittelbar der dort angenommenen vorhergehen, nicht mehr möglich; d. h. wir können in diesen Fällen nur durch zwei Sehnen parallel zur

Volumen-Axe inhaltsgleiche Stücke aus den Hebungen und Senkungen ausschneiden. In dem durch Fig. 1b dargestellten Grenzfall sind das die Wendetangente in Q und RST.

Gehen wir nun von der Schmelztemperatur ab immer tiefer und tiefer, so müssen wir zu einer Temperatur gelangen, bei welcher es zum letzten mal möglich ist; auf zwei Arten vom gasförmigen zum flüssigen Zustand übergehen; nun entspricht aber jeder Punkt auf einer Sehne wie PNS sowohl dem flüssiglabilen wie dem gasförmigen Zustand. Es ist deshalb jene Temperatur die tiefste, bei welcher der Stoff im labilflüssigen Zustand in Berührung mit seinem Dampf auftreten kann. Dagegen ist wohl noch ein labilflüssiger Zustand bei tieferen Temperaturen ohne Dampf möglich. In der That ist es wohl hinlänglich bekannt, dass sich Wasser leichter unterkühlen lässt, wenn es mit einer Ölschicht bedeckt ist, als wenn es mit Luft resp. seinem Dampf in Berührung ist. Wie ausserordentlich leicht es in Apparaten wie das Bunsensche Eiskalorimeter unterkühlt werden kann, wurde schon oft erwähnt. Bei denjenigen Stoffen, welche beim Festwerden aus dem flüssigen Zustand ein kleineres Volumen annehmen, ist für Temperaturen, bei denen alle drei Zustände möglich sind, die Isotherme genau von der Form wie in 1a; jedoch ist dabei Punkt A der Punkt der beginnenden Verflüssigung, D derjenige der vollendeten; beim Komprimieren wird hier bekanntlich der Schmelzpunkt erhöht, also der einmal flüssige Stoff wieder fest; E ist dann der Punkt des beginnenden Festwerdens, H derjenige des vollendeten; es sind also bei der Beschreibung nur die Wörter „fest“ und „flüssig“ zu vertauschen. Bei steigender Temperatur deformiert sich die Isotherme links nach oben, die Drucke, bei welchen der flüssige Stoff fest wird, werden immer höher, die Hebungen und Senkungen links verschwinden immer mehr, bis sie schliesslich wie vorhin in einen Wendepunkt zusammenfallen: die Form der Isothermen ist dann wieder wie in 1b; oberhalb dieser Temperatur kann der Stoff nicht mehr fest werden. Bei sinkender Temperatur deformiert sich der links gelegene Teil der Isotherme nach unten; hier fallen ebenfalls zuletzt wie in Fig. 1c Hebung und Senkung in einen Wendepunkt W zusammen, und unterhalb dieser Temperatur giebt es nur noch feste und gasförmige Zustände. Unmittelbar über dieser Temperatur giebt es zwei Arten des Übergangs vom gasförmigen zum festen Zustand, einmal mit, das andere Mal ohne Vermeidung des flüssigen; erstere ist erfahrungsgemäss die stabile. Dieser zweifache Übergang ist aber nur möglich bis zu einer bestimmten Temperatur, wie sich leicht begreifen lässt, wenn man die Änderung der Isothermen mit der Temperatur verfolgt.

Es ist also für beide Arten von Stoffen, da der flüssige Zustand ausgeschlossen werden kann, für die betreffenden Temperaturen die Form der Isothermen gleich und von derselben Art wie für einen Stoff, welcher nur flüssig und gasförmig sein kann. Es ist das ein grosser

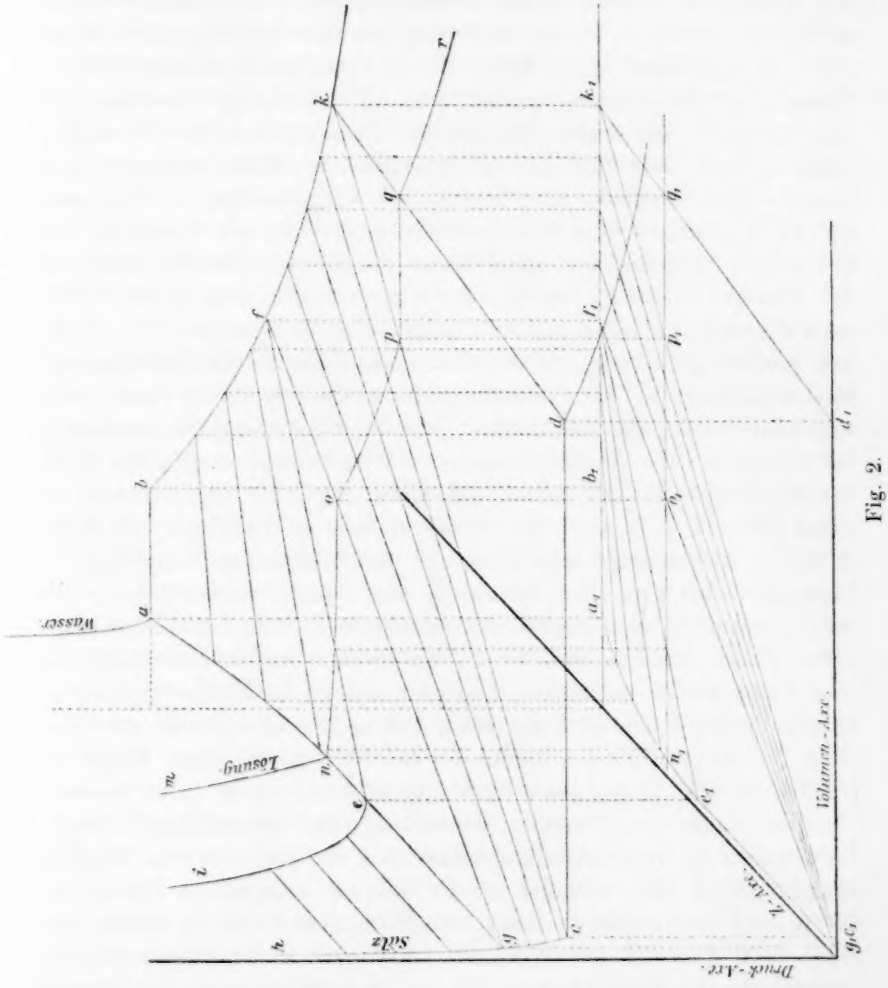


Fig. 2.

Vorteil, denn es vereinfacht nicht unwesentlich die Konstruktion der Flächen, welche schon für diese einfachen Fälle unter Umständen kompliziert genug sind. Auch lassen sich, wie ich indessen erst später zeigen kann, die Fälle, bei welchen andere Temperaturen auftreten, zum Teil auf die obigen zurückführen.

In Fig. 2 ist nun eine Isothermenfläche gezeichnet für die Lösungen eines Salzes in Wasser unter der Annahme, dass eine Hydratbildung nicht eintritt. Die Axen des rechtwinkligen Koordinatensystems entsprechen wieder dem Druck, dem Volumen und der Zusammensetzung; der Anteil des Wassers in der Lösung ist mit z bezeichnet, demnach ist der des Salzes $1-z$; die Isotherme des Wassers liegt in der Ebene $z=1$, die des Salzes in der Ebene $z=0$. Dass die empirischen Flächen Konoïde mit Erzeugenden parallel zur ZV-Ebene sind, versteht sich von selbst, da alle früher entwickelten Formeln auch hier Gültigkeit haben müssen. Der Teil hgc der Isotherme des Salzes entspricht dem homogenfesten Zustande, in c beginnt bei Vergrösserung des Volumens die Verdampfung, welche in d vollendet sein möge, von d ab also entspricht die Isotherme nur gasförmigen Zuständen. Bei der Isotherme des Wassers entspreche der Teil von a ab aufwärts dem homogen flüssigen Zustand, von a bis b dem flüssigen und gasförmigen, von b bis k dem gasförmigen allein. Es ist selbstverständlich an ein Einhalten der Massverhältnisse bei der Zeichnung nicht zu denken, da der Raum nicht ausreichen würde, alle wesentlichen Teile der Fläche zu veranschaulichen. Ich mache nun die Annahme, dass der Wasserdampf nicht schon beim Verdampfungsdruck des Salzes auf dieses einwirkt, sondern erst bei einem grössern d. h. also, dass trockenes Salz in Berührung mit ungesättigtem Wasserdampf sein kann. Zu dieser Annahme berechtigt die Thatsache, dass man einer Salzlösung resp. einem feuchten Salze durch ein Trockenmittel, also durch Druckverminderung, Wasser entziehen kann. Unter dieser Annahme besteht die Kurve beginnenden Festwerdens in einer Geraden dgk, welche von d ausgeht und die Isotherme des Wassers in dem Punkte k schneidet, der mit d gleiche Druckkoordinate hat. Der erste Teil der empirischen Fläche ist das Dreieck cdk, seine Ebene ist parallel zur ZV-Ebene, seine Punkte entsprechen einem festen Zustand (Salz) und einem dampfförmigen, Wasserdampf und Salzdampf; die Punkte der Geraden ck entsprechen nur festem Salz und ungesättigtem Wasserdampf. An ck setzt sich der zweite Teil der empirischen Fläche an, das Konoïd $cgfk$; seine Leitkurven sind die theoretische Isotherme des Salzes und diejenige des Wassers; die Punkte von $cgfk$ entsprechen festem Salz und Wasserdampf. Bei dem den Druckkoordinaten von cf entsprechenden Drucke möge die Einwirkung des Wasserdampfs auf das Salz beginnen, dann wird eine Verkleinerung des Volumens nur eine vermehrte Lösung des Salzes, nicht aber eine Steigerung des Drucks zur Folge haben, und der sich an gf anschliessende dritte Teil der empirischen Fläche ist das zur ZV-Ebene parallele Dreieck gef. Seine Punkte

entsprechen festem Salz, flüssiger Lösung und Wasserdampf; der Geraden *ge* entspricht nur festes Salz und flüssige Lösung, der Geraden *ef* nur flüssige Lösung und Wasserdampf. Die *z*-Koordinate von *fe* bestimmt die grösste Konzentration, welche bei der betreffenden Temperatur überhaupt möglich ist. Jenachdem nun die von Punkten der Geraden *gf* ausgehenden empirischen Isothermen auf *ge* oder *ef* auslaufen, ist das Schicksal des Gemenges verschieden. Die auf *ge* kommenden treten über auf das Konoïd *geih*, welches nur festem Salz und flüssiger Lösung entspricht, seine Leitkurven sind die theoretische Isotherme des Salzes und der Zweig *ei* der Kurve vollendeter homogener Verflüssigung; letztere nähert sich der Isotherme des Salzes asymptotisch, da mit zunehmendem Druck die Löslichkeit im allgemeinen zunimmt. Die von den Punkten der Geraden *gf* ausgehenden empirischen Isothermen, welche auf *ef* kommen, treten über auf das letzte Stück der empirischen Fläche *eabf*, dessen Leitkurven der Ast *ea* der Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung und die theoretische Isotherme des Wassers sind. Der Verlauf von *ea* sagt aus, dass die Spannkraft des Dampfes über einer Salzlösung kleiner ist als über reinem Wasser, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Es giebt also zwei Arten von konzentrierten Salzlösungen bei gleichem Druck unterhalb des Verflüssigungsdrucks des Wassers; die einen sind in Berührung mit Salz, die andern mit Wasserdampf im Gleichgewicht. Ich habe im Vorausgehenden die Möglichkeit einer festen Lösung von Wasser in Salz ausgeschlossen; sollte sie vorhanden sein, so würde ein weiteres Stück der theoretischen Fläche homogenfesten Zuständen entsprechend vorhanden sein; es wäre begrenzt von der theoretischen Isotherme *eh* des Salzes und einer von *e* ausgehenden Kurve vollendeten homogenen Festwerdens, welche sich *ei* asymptotisch zu nähern hätte; Punkt *g* läge auf dieser, und sie wäre ausser *ei* die zweite Leitkurve desjenigen Konoïds, welches an Stelle von *geih* festen und flüssigen Zuständen entspricht. Ich habe diesen Fall nicht in der Zeichnung berücksichtigt, weil er wohl nur äusserst selten vorkommen dürfte. Was die theoretischen Isothermen anlangt, so brauche ich nicht viel darüber zu sagen; man kann ihre Form leicht aus der empirischen bilden, wenn man für jedes Stück derselben z. B. *nopq* die bekannte Hebung und Senkung substituiert. Für die ganze theoretische Kurve gilt wieder eine Gleichung bei konstantem *z*, beispielsweise die Natansonsche, zu welcher Annahme man wohl ohne weiteres berechtigt ist. Im folgenden werde ich der theoretischen labilen Teile keine Erwähnung mehr thun, da mich vorwiegend augenblicklich die empirischen und stabil theoretischen interessieren.

So selten das Vorkommen einer festen Lösung von Wasser in Salz sein mag, so häufig wird die Bildung eines Hydrates möglich sein und die Isothermenfläche für diesen Fall zeigt Fig. 3. Ich nehme auch hier an, dass zur Bildung eines Hydrats ein grösserer Druck nötig ist, als

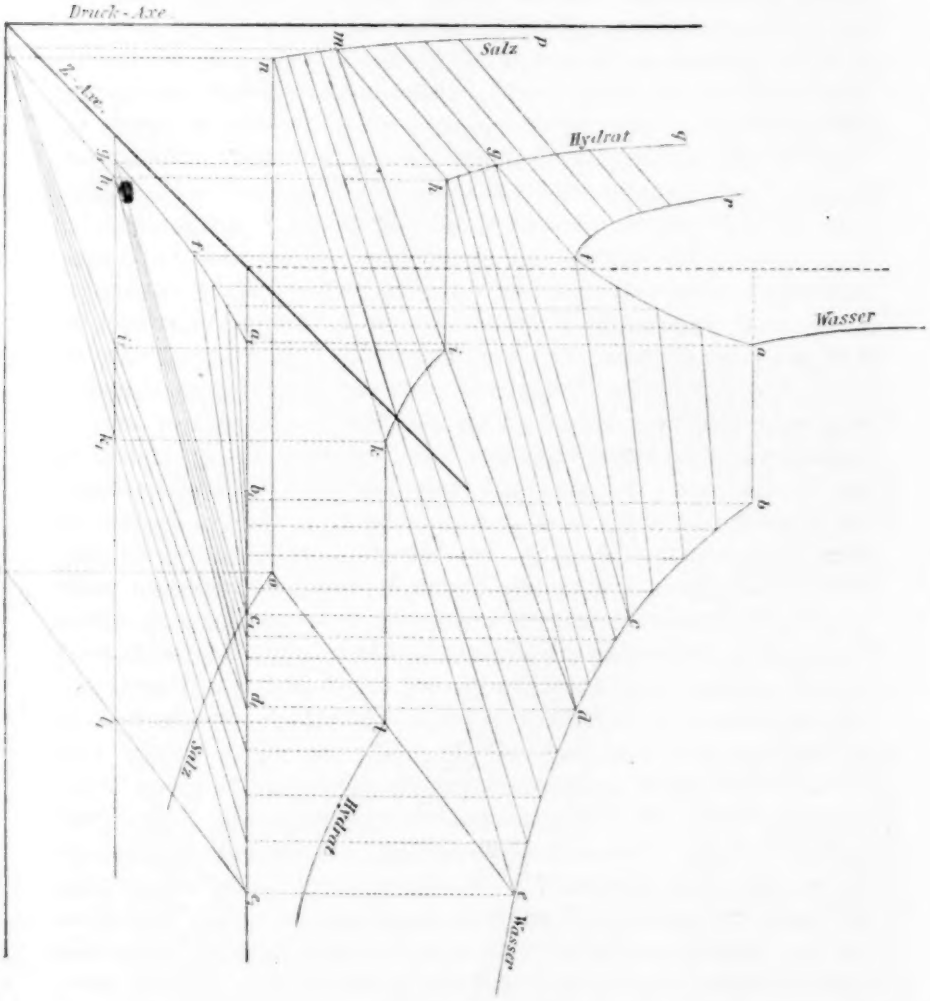


Fig. 3.

der Verdampfungsdruck des Salzes. Zu dieser Annahme glaube ich aus dem Grunde berechtigt zu sein, weil man durch Trockenmittel manche Hydrate entwässern kann. Das Hydrat selbst soll erst bei noch stärkerem Druck von Wasser lösend beeinflusst werden. Das erste Stück

der empirischen Fläche ist wieder ein Dreieck, nämlich *noe*, seine Punkte entsprechen festem und dampfförmigem Salz und Wasserdampf, die Punkte der Geraden *ne* entsprechen nur festem Salz und Wasserdampf. An *ne* schliesst sich das Konoïd *nmde* an, dessen Punkte ebenfalls nur festem Salz und Wasserdampf entsprechen; die Leitkurven sind die theoretische Isotherme des Salzes und diejenige des Wassers. Bei dem den Druckkoordinaten von *md* entsprechenden Druck möge die Bildung des Hydrats beginnen, dann ist der nächste Teil der empirischen Fläche des Dreiecks *mhd*, seine Punkte entsprechen festem Salz, Hydrat und Wasserdampf. Die Gerade *mh* entspricht nur festem Salz und Hydrat; an sie schliesst sich das Konoïd *mhqp* an, dessen Punkte ebenfalls nur festem Salz und Hydrat entsprechen, seine Leitkurven sind die theoretische Isotherme *mp* des Salzes und die theoretische Isotherme *hgq* des Hydrats; nachdem das Hydrat einmal entstanden ist, hat es als homogener Stoff selbstverständlich die Berechtigung zu einer theoretischen Isotherme.

Die z-Koordinate des Punktes *h* giebt die Zusammensetzung des Hydrats an. Die Punkte der Geraden *hd* entsprechen nur Hydrat und Wasserdampf; das Gleiche gilt von den Punkten des Konoïds *hdcg*, dessen Leitkurven die theoretische Isotherme des Hydrats und die des Wassers sind. Bei einem den Druckkoordinaten von *gc* entsprechenden Druck soll das Wasser anfangen das Hydrat zu lösen, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks *gfc* festem Hydrat, flüssiger Lösung und Wasserdampf; die beiden Konoïde *gfrq* und *fcba* sind die letzten Teile der empirischen Fläche; ersteres entspricht festem Hydrat in Berührung mit konzentrierter Lösung, letzteres Wasserdampf in Berührung mit konzentrierter Lösung; *rfa* ist die Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung. Der von *qhidcbafr* begrenzte Teil dieser Fläche ist vollkommen von demselben Aussehen wie die empirische Fläche in Fig. 2, aber nicht nur dem Aussehen, sondern auch der Bedeutung nach, wenn wir „Hydrat“ und „Salz“ vertauschen. Ist die Bildung mehrerer Hydrate bei derselben Temperatur möglich, so kann das nur geschehen, wenn dieselben verschiedenen Entstehungsdruck haben, in diesem Falle reihen sich mehrere Partien wie *pnedhq* treppenförmig aneinander; ich brauche das wohl nicht zu zeichnen. Bezüglich der Konoïde *eabf* in Fig. 2 und *fabc* in Fig. 3 möchte ich noch bemerken, dass sich für dieselben ganz ähnliche Formeln ableiten lassen wie diejenigen in **8**, (5) 565. 1891 und **9**, (1) 7. 9. 1892 dieser Zeitschrift entwickelten, es ist also für die mathematische Formel einerlei, ob der in der Flüssigkeit enthaltene Stoff vorher gasförmig oder fest gewesen ist.

Nachdem die Isothermenfläche für die Lösung eines Salzes festgestellt ist, kann das System der Flächen für die Lösungen zweier Salze leicht angegeben werden, wenn die Isothermenfläche für die Gemenge zweier Salze bekannt ist. Die Form dieser Fläche ist nun bei den über die Temperatur gemachten Annahmen für drei Fälle genau dieselbe wie für die Gemenge zweier Stoffe, welche bei der betreffenden Temperatur nur flüssig und gasförmig sein können, und diese Flächen habe ich schon gegeben; es sind bei der Besprechung nur die Wörter „flüssig“ mit „fest“ zu vertauschen.

Für den Fall, dass die Salze in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden können, gilt Fig. 4 in **6**, (2) 158. 1890 dieser Zeitschrift; für den zweiten Fall, wenn die Reihe der Mischkrystalle eine Lücke hat, gilt Figur 3 in **8**, (5) 557. 1891 dieser Zeitschrift, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerken muss, dass der Fehler im Verlauf der Kurve chk zu korrigieren ist, es ist Punkt k nach a zu legen nach Massgabe des Verlaufs der Kurve $dcka$ in Fig. 2 in **9**, (6) 727. 1892 dieser Zeitschrift. Nach Verbesserung dieses ärgerlichen Fehlers ist der Verlauf dieser Kurve sehr lehrreich, indem nämlich daraus unmittelbar geschlossen werden kann, dass unter erhöhtem Druck und in der Regel bei erhöhter Temperatur die Lücke in der Reihe der Mischkrystalle enger werden muss selbst dann noch, wenn der Kulminationspunkt der Kurve ins unendliche rücken sollte.

Für den dritten Fall, wenn überhaupt keine Mischkrystalle möglich sind, haben wir aus dieser Fläche den Spezialfall für absolute Unmischbarkeit abzuleiten; in diesem Falle zerfällt die Kurve vollendeter Homogenität in die beiden aufsteigenden Äste der theoretischen Isotherme der zwei Stoffe, und der Punkt h des Dreiecks abh rückt auf die Isotherme des ersten Stoffs; die Grenzkurve des homogengasförmigen Gebiets ist wie in Fig. 2, Seite 149 dieser Arbeit eine Gerade durch Punkt d parallel zur XV-Ebene, welche die theoretische Isotherme des zweiten Stoffs schneidet. Wir werden sehen, dass dieser Fall auch als ein Spezialfall des folgenden aufgefasst werden kann, welcher bei den Flüssigkeiten kein Analogon hat. Dieser Fall ist derjenige, wenn die Salze ein Doppelsalz bilden können; wobei wieder Mischkrystalle an beiden Seiten möglich sind. In Fig. 4 habe ich den Fall behandelt, wenn diese zweifache Mischkrystallbildung möglich ist. Ich mache noch die Annahme, dass der Entstehungsdruck des Doppelsalzes zwischen denjenigen beider Salze gelegen sein soll, zu dieser Annahme berechtigt mich zwar keine experimentelle Thatsache, aber ich fasse die Bildung eines Doppelsalzes als einen ganz ähnlichen Vorgang auf, wie die Bil-

dung eines Hydrats, und wenn das gestattet ist, so ist die erstere Annahme erlaubt. Ich wüsste wirklich nicht, was für ein physikalischer Unterschied zwischen einem Hydrat und einem Doppelsalz existieren sollte, wenn beide sich auf einer Temperatur unter dem Gefrierpunkt des Wassers befinden, denn in diesem Falle sind die Komponenten

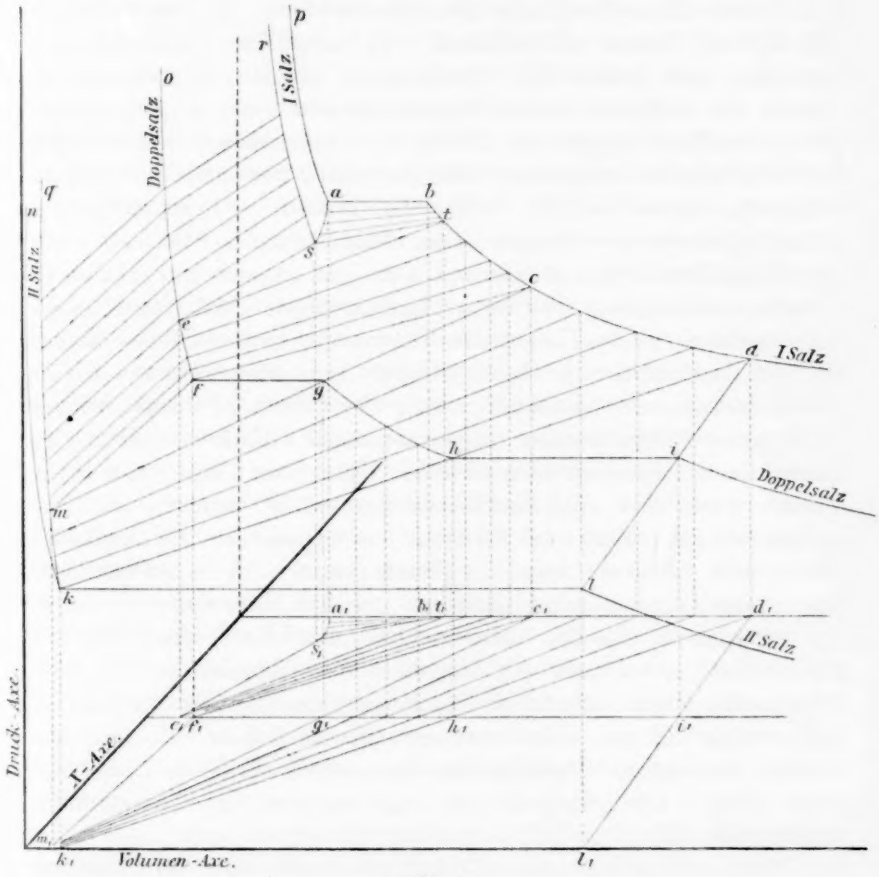


Fig. 4.

des Doppelsalzes ebensowohl fest, wie die des Hydrats. In der Figur liegt die Isotherme des ersten Salzes in der Ebene $x = 1$, die des zweiten in der Ebene $x = 0$, das Koordinatensystem ist dasselbe wie früher. Der erste Teil der Fläche ist das Dreieck kdl, dessen Ebene $\parallel$ zur XV-Ebene ist; seine Punkte entsprechen festem zweitem Salz und dem Dampf beider, das Festwerden des zweiten Salzes beginnt

längs der Geraden *ld* und ist vollendet in *kd*. Da die Bildung von Mischkrystallen möglich sein soll, so existiert ein theoretisches Stück der Fläche für homogen feste Zustände begrenzt von der theoretischen Isotherme *kn* des zweiten Salzes und der Kurve *kmq* des vollendeten Festwerdens, der Verlauf der letzteren sagt aus, dass mit zunehmendem Druck der Anteil des ersten Salzes im Mischkrystall grösser wird. An die Gerade *kd* schliesst sich das Konoïd *kmcd* an, dessen Punkte einem festen Zustand (Mischkrystall) und Dampf des ersten Salzes entsprechen. Der Gehalt der Mischkrystalle wächst mit zunehmendem Druck; hat letzterer die den Druckkoordinaten von *mc* entsprechende Höhe erreicht, so beginnt die Bildung des Doppelsalzes, und die Punkte des Dreiecks *mcf* entsprechen Mischkrystallen, Doppelsalz und dampfförmigem erstem Salz; die Punkte der Geraden *mf* entsprechen nur Mischkrystallen und Doppelsalz, die x-Koordinate des Punktes *f* giebt die Zusammensetzung des letzteren an. Die Punkte der Geraden *fc* entsprechen Doppelsalz und dampfförmigem erstem Salz; von *f* an ist die Isotherme *feo* des Doppelsalzes theoretisch, weil es selbst homogen ist. An *fc* schliesst sich das Konoïd *fetc* an, dessen Punkte den gleichen Zuständen wie die Punkte von *fc* entsprechen. Da nun noch die Bildung von Mischkrystallen mit vorwiegendem Gehalt an erstem Salz möglich sein sollen, so nehme ich an, dass deren Bildung bei einem Druck entsprechend den Druckkoordinaten von *et* beginnen soll, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks *est* Doppelsalz, Mischkrystallen der zweiten Art und Dampf des ersten Salzes. An *es* schliesst sich das Konoïd *oesr* an, seine Leitkurven sind die theoretische Isotherme des Doppelsalzes und die Kurve *sr* des vollendeten Festwerdens, sie nähert sich asymptotisch der Isotherme des Doppelsalzes, d. h. mit wachsendem Druck nimmt der Gehalt der Mischkrystalle zweiter Art an zweitem Salz zu. An *st* schliesst sich das Konoïd *sabt* an, seine Punkte entsprechen Mischkrystallen der zweiten Art und Dampf des ersten Salzes. Der homogene Teil *rsap* entspricht nur Mischkrystallen der zweiten Art.

Man sieht auf den ersten Blick, dass diese Fläche mit derjenigen in Fig. 3 für die Lösung eines Salzes in Wasser mit Hydratbildung identisch wird, wenn wir dabei die Möglichkeit der festen Lösung von Wasser in Salz zulassen und an Stelle des Wassers einen Stoff nehmen, welcher fest, statt flüssig ist.

Schliessen wir in Fig. 4 die Bildung von Mischkrystallen aus, so verschwinden die Teile *nkmq* und *rsap*; im letzteren Falle fällt *st* auf *ab* und *rs* auf *ap*, im ersteren *kmq* auf *nk*. Findet die Bildung des

Doppelsalzes nicht statt, so fällt das Dreieck *mfc* fort, es giebt keine theoretische Isotherme *feo* mehr, auf der Höhe von *ab* besteht ein Dreieck parallel zur *XV*-Ebene, dessen eine Seite *ab* ist und dessen dritte Ecke in der Isotherme des zweiten Salzes liegt; die Fläche ist übergegangen in diejenige für den Fall absoluter Unmischbarkeit der Krystalle, sie ist identisch der Form nach mit derjenigen für zwei vollkommen unmischbare Flüssigkeiten. Ist die Existenz mehrerer Doppelsalze möglich, so erhalten wir auf der Fläche genau wie im Falle der Möglichkeit mehrerer Hydrate verschiedene Partien von der Form *kdcmf*.

Es scheint mir nicht überflüssig, noch zu zeigen, dass die Flächen für ein Gemenge zweier fester Stoffe respektive zweier Salze mit der Erfahrung in Übereinstimmung sind. Soweit es sich um diejenigen Teile handelt, welche mit dampfförmigem Stoff in Verbindung sind, dürfte wohl kein Experiment zur Prüfung vorliegen, wohl aber ist das der Fall mit dem sich auf nur feste Zustände beziehenden Teil; werden doch in der Regel entsprechende Versuche bei Atmosphärendruck oder höheren Drucken angestellt. Beschränken wir uns auf erstere, so erhalten wir einen Überblick über die möglichen Fälle, wenn wir die Flächen durch eine Ebene schneiden, welche in entsprechender Entfernung parallel zur *XV*-Ebene ist. Fig. 5 zeigt die Projektionen dieser Schnitte, denen ich zum Vergleich die Darstellungsweise nach Retgers[1]) zugefügt habe; und zwar sind die unteren Figuren direkt nach Retgers kopiert. Fig. 5a giebt den Schnitt durch eine Fläche für vollständige Mischbarkeit, die Reihe der Mischkrystalle hat keine Lücke. Die Schnitte mit labilen Teilen der Flächen sind hier und im folgenden weggelassen. Figur 5b giebt den Schnitt für den Fall begrenzter Mischbarkeit, die stark ausgezogenen Linien sind die Schnittkurven mit theoretischen, also homogenen Zuständen entsprechenden Teilen der Fläche, die doppelt gezogenen Linien die Schnitte mit den empirischen Flächen, sie entsprechen den nicht homogenen Zuständen (letztere sind bei Retgers punktiert).

Figur 5c ist der Schnitt durch eine Fläche für den in Fig. 4 behandelten Fall, an beiden Seiten je ein homogenes Stück für Mischkrystalle, dazwischen ein isolierter Punkt für das Doppelsalz; die Doppellinien entsprechen den Gemengen von Doppelsalz und Mischkrystallen. Sind Mischkrystalle an einem oder an beiden Enden unmöglich, so werden die entsprechenden homogenen Kurvenstücke zu Punkten. Sind mehrere Doppelsalze möglich, so erhalten wir mehrere isolierte durch

[1]) Diese Zeitschr. 8, (1) 57. 1891.

Doppellinien verbundene Punkte. Fig. 5d giebt den Schnitt mit der Fläche für absolute Unmischbarkeit, man kann ihn als Spezialfall sowohl von 5b als auch von 5c auffassen. Man sieht auf den ersten Blick, dass ich zu denselben Resultaten gelange wie Retgers, da nun die seinigen in Übereinstimmung mit der Erfahrung sind, so sind es auch die meinigen; jedoch möchte ich meiner Darstellungsweise den Vorzug geben, denn bei ihr ist das Volumen irgend eines einem Punkte auf einem empirischen Stück entsprechenden Gemenges sofort aus der Zusammensetzung bekannt, wenn zugleich das Volumen (oder spezifische Gewicht)

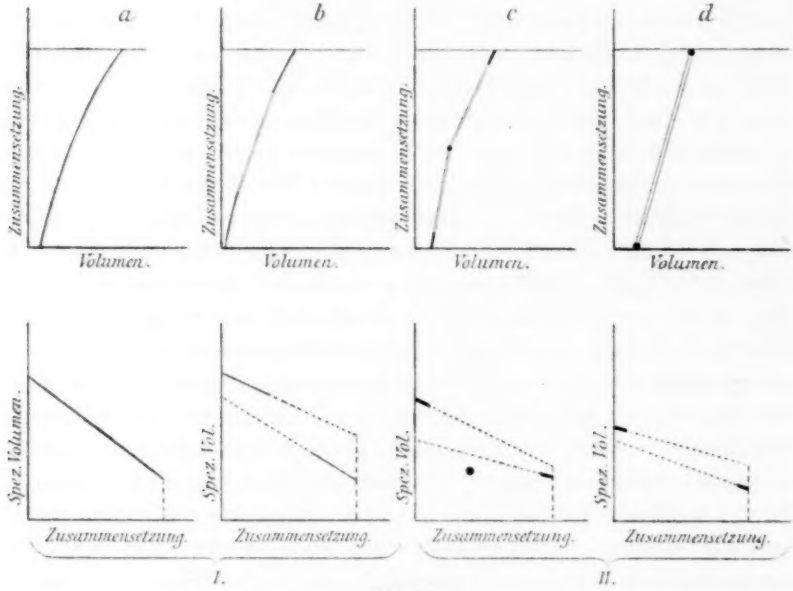


Fig. 5.

der den Endpunkten der Doppellinien entsprechenden homogenen Gemenge bekannt ist, weil nämlich diese Doppellinien Gerade sind (die Schnitte mit Konoïden). Nachdem nun die Gestalt der Isothermenflächen zweier Salze wohl als festgestellt angesehen werden kann, ist es nicht mehr schwer das System der Flächen für die Lösungen zweier Salze in Wasser zu konstruieren. Nach der Vorschrift in meiner letzten Arbeit lege ich die Isotherme des Wassers in die Ebene $z = 1$ und die Projektionen der sich aus der betreffenden Isothermenfläche der Salze ergebenden Isothermen in die Ebene $z = 0$. Das ist in Fig. 6 geschehen für den Fall, dass die Salze ein Doppelsalz und Mischkrystalle an den beiden Enden bilden; es sind also die in der Ebene $z = 0$ gelegenen Isothermen

aus Fig. 4 zu erhalten; gezeichnet sind nur die Isothermen ikl und pq der beiden Salze, des Doppelsalzes mno und eines Gemisches $abcdefgh$; die Kurven, welche die Gebiete der Mischkrystalle begrenzen, sind punktiert, sie sind dicht in der Nähe der theoretischen Isothermen der Salze. Die Isotherme des Wassers ist $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta\eta$. Von den Flächen des Systems ist nur eine gezeichnet; sie hat zwölf empirische Teile: das Dreieck $fg\eta$ entspricht ungesättigtem Wasserdampf in Berührung mit festem zweitem Salz und Dampf beider Salze, das Konoïd $ef\eta\zeta$ entspricht Wasser-

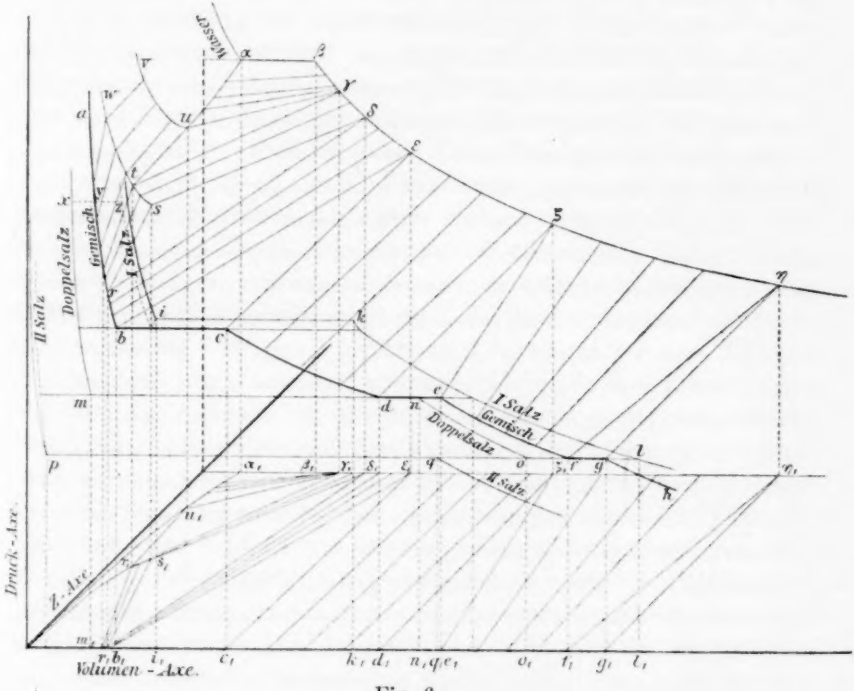


Fig. 6.

dampf, festen Mischkrystallen erster Art und dampfförmigem erstem Salz. Das Dreieck $ed\zeta$ entspricht Wasserdampf, Doppelsalz und dampfförmigem erstem Salz. Das Konoid $cd\zeta\varepsilon$ entspricht ebenfalls Wasserdampf, Doppelsalz und dampfförmigem erstem Salz. Das Dreieck $bc\varepsilon$ entspricht Wasserdampf, Doppelsalz, Mischkrystallen der zweiten Art und dampfförmigem erstem Salz.

Das Konoïd $rb\varepsilon\delta$ entspricht Wasserdampf, Doppelsalz und Mischkrystallen der zweiten Art. Ist der den Druckkoordinaten von $r\delta$ entsprechende Druck erreicht, so soll der Wasserdampf anfangen, auf das

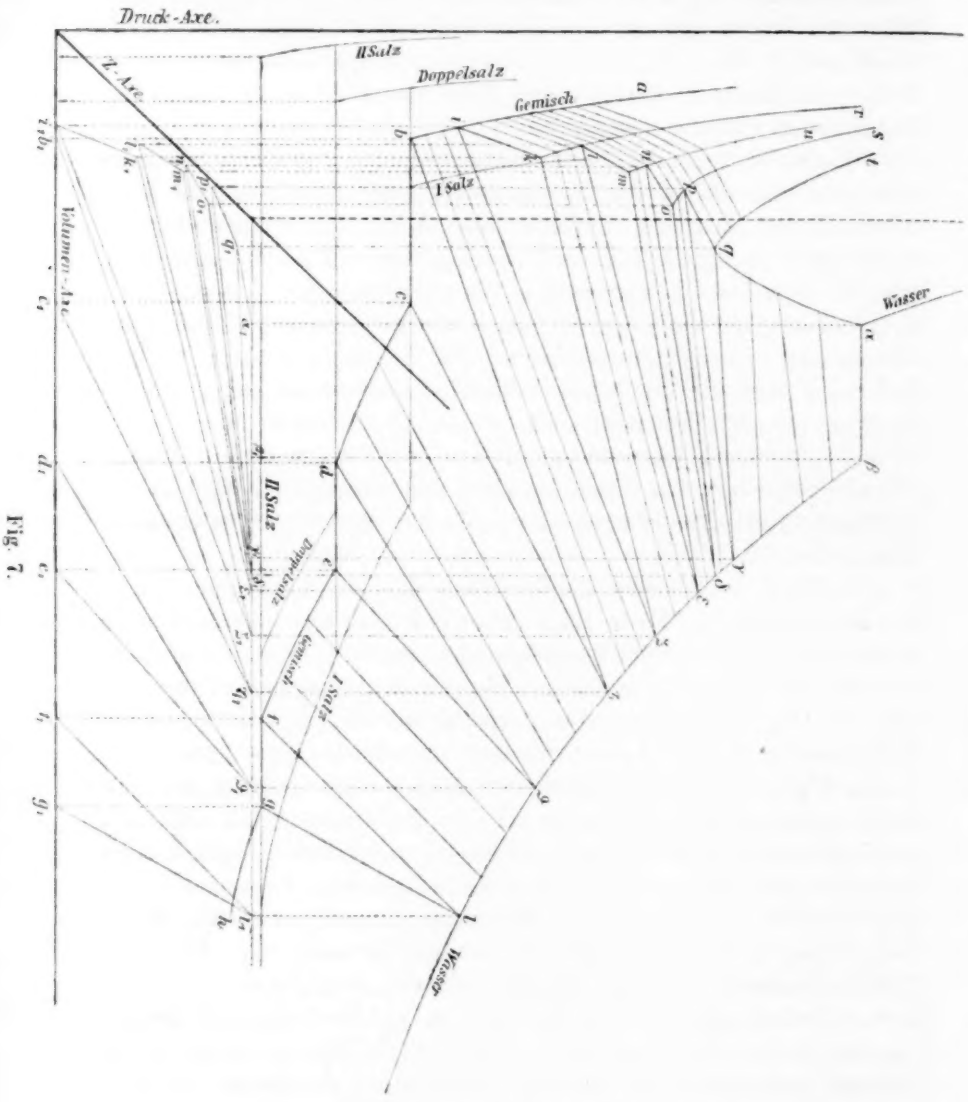
Doppelsalz einzuwirken, nicht aber schon auf die vorhandenen Mischkrystalle, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks $rs\delta$ Wasserdampf, festem Doppelsalz, festen Mischkrystallen zweiter Art und flüssiger Lösung des Doppelsalzes. Die Gerade rs entspricht festem Doppelsalz, festen Mischkrystallen und flüssiger Lösung, die Gerade $s\delta$ festen Mischkrystallen, flüssiger Lösung und Wasserdampf. Das sich an die Gerade rs ansetzende Konoïd $arstw$ entspricht denselben Zuständen wie diese, jedoch gehen bei hinreichenden Drucken auch die Mischkrystalle in Lösung, aus dem Verlauf der Kurve stw folgt, dass die Lösung mit zunehmendem Druck immer konzentrierter wird. Diese Kurve stw schneidet die Kurve bra in demjenigen Punkte, in welchem dieselbe mit der punktiert gezeichneten Begrenzungskurve für die Mischkrystalle zusammentrifft. Um zu erfahren, welchen Zuständen irgend ein Punkt y von ba entspricht, legen wir durch y eine Parallele zur Volumenaxe, diese schneidet die Isotherme des Doppelsalzes in x, die punktierte Grenzkurve in z; die Punkte x und z liefern die Art der Zusammensetzung. Durch x geht die theoretische Isotherme des Doppelsalzes, also ist dasselbe im Gemisch vorhanden, wie sich eigentlich von selbst versteht; der andere homogene Anteil des Gemenges entspricht demjenigen Mischkrystall, dessen theoretische Isotherme in z eintrifft. (Es ist ja vorhin schon bemerkt, dass die Mischkrystalle prozentisch verschiedenartig zusammengesetzt sein können.) Das sich an die Gerade $s\delta$ anschliessende Konoïd $ts\delta\gamma$ entspricht denselben Zuständen wie diese; bei dem Druck, welcher den Druckkoordinaten von $t\gamma$ entspricht, sollen auch die Mischkrystalle in Lösung übergehen, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks $tu\gamma$ festen Mischkrystallen zweiter Art, flüssiger Lösung und Wasserdampf. Die Gerade tu entspricht festen Mischkrystallen zweiter Art und flüssiger Lösung, ebenso das sich daran anschliessende Konoïd $wtuv$; der Kurvenast uv sagt aus, dass die Lösung mit zunehmendem Druck konzentrierter wird. Die Gerade $u\gamma$ entspricht flüssiger Lösung und Wasserdampf, ebenso das Konoïd $u\gamma\beta\alpha$. Die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung $vu\alpha$ begrenzt mit der theoretischen Isotherme des Wassers den homogen flüssigen Teil der Fläche; ausser diesem homogenen Teil existiert nur noch ein homogendampfförmiger Teil rechts von $g\eta$; ein homogen fester Teil ist nicht vorhanden. Hätten wir eine Fläche des Systems genommen derart, dass sie Ebene $z = 0$ nach einer Isotherme schneidet, welche zwischen die des Doppelsalzes und die der Grenzkurve der Mischkrystalle erster Art fällt, so würde dieselbe von ganz ähnlicher Form ausgefallen sein, jedoch tritt bei derselben das Doppelsalz an die Stelle des Mischkrystalls zweiter Art und der Misch-

krystall erster Art an die Stelle des Doppelsalzes. Die Fläche von der vorbeschriebenen Art gilt auch noch für den Fall, wenn Mischkrystalle nicht existieren, wir haben dann nur bei der Beschreibung „Mischkrystall erster Art“ durch „zweites Salz“ und „Mischkrystall zweiter“ Art durch „erstes Salz“ zu ersetzen. Es wird das System der Flächen eine Reihe einfacherer Flächen in der Nähe der Flächen für die reinen Salzlösungen weniger haben.

Wie die Systeme der Flächen aussehen, wenn kein Doppelsalz möglich ist und die Reihe der Mischkrystalle eine Lücke hat, oder wenn dieselbe keine Lücke hat, das brauche ich wohl nicht näher an Figuren zu erörtern; nach dem früheren ist das jetzt eine Kleinigkeit; dagegen will ich noch das Flächensystem für den allgemeineren Fall skizzieren, dass sowohl jedes der Salze als auch das Doppelsalz Hydrate bilden können; die in der Figur gegebene Fläche ist genau dieselbe für den Fall, wenn auch die Mischkrystalle Hydrate bilden können; nur würden im System der Flächen noch einige einfachere Flächen zu beiden Seiten in der Nähe der Flächen für die reinen Salzlösungen mehr auftreten. Ich ziehe aber vor, von diesen Hydraten der Mischkrystalle resp. Mischkrystallen der Hydrate abzusehen, weil die Beschreibung etwas einfacher abzumachen ist.

In Fig. 7 liegt wieder die Isotherme des Wassers $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota$ in der Ebene $z = 1$; in der Ebene $z = 0$ das System der Isothermen zweier Salze mit isoliertem Doppelsalz und ohne Mischkrystalle; gezeichnet sind von diesen die Isothermen des ersten Salzes, des zweiten Salzes, des Doppelsalzes und eines Gemisches $abcdefgh$, das System der Isothermen in der Ebene $z = 0$ unterscheidet sich von dem entsprechenden in Figur 6 dadurch, dass die Grenzkurven für die Mischkrystalle fehlen resp. mit den aufsteigenden Teilen der theoretischen Isothermen der beiden Salze zusammenfallen; infolge davon fällt das Stück bc der Isotherme des Gemischs zum Teil auf die Isotherme des ersten Salzes. Das Stück hg der Isotherme des Gemisches entspricht beiden Salzen in dampfförmigem Zustand, gf entspricht festem zweitem Salz und Dampf beider, das Stück fe festem zweitem Salz und dem Dampf des ersten; in e beginnt die Bildung des Doppelsalzes, auf de haben wir Doppelsalz und Dampf des ersten, von d bis e werden beide kondensiert, in c beginnt auch das erste Salz fest zu werden, auf bc haben wir festes Doppelsalz, festes erstes Salz und Dampf des ersten; in b haben wir festes Doppelsalz und festes erstes Salz, ebenso auf bia: auf dem rechtsgelegenen Teil der Fläche, nämlich $ibcdefg\iota\vartheta\eta\zeta$, haben wir Wasserdampf der Reihe nach in Berührung mit den eben angegebenen Zustän-

den der Salze. Nun nehme ich an, dass das Hydrat des Doppelsalzes sich bei einem früheren Druck bildet, als dasjenige des ersten Salzes



und zwar soll diese Bildung beginnen bei einem Druck, entsprechend den Druckkoordinaten von $i\zeta$, dann entspricht das Dreieck $ik\zeta$ festem Doppelsalz, festem Hydrat des Doppelsalzes, festem erstem Salz und

Wasserdampf. ik entspricht festem Doppelsalz, seinem festem Hydrat und festem erstem Salz, $k\zeta$ entspricht festem Hydrat des Doppelsalzes, festem erstem Salz und Wasserdampf. An ik setzt sich das Konoïd $aikr$ an, welches denselben Zuständen entspricht wie ik; ebenso entsprechen die Punkte des sich an $k\zeta$ ansetzenden Konoïds $kl\varepsilon\zeta$ denselben Zuständen wie diejenigen von $k\zeta$, auf beiden Konoïden findet lediglich Kompression statt.

Bei dem $l\varepsilon$ entsprechenden Druck soll das erste Salz anfangen Hydrat zu bilden, dann entspricht das Dreieck $lm\varepsilon$ festem Hydrat des Doppelsalzes, festem Hydrat des ersten Salzes, festem erstem Salz und Wasserdampf; lm entspricht beiden festen Hydraten und erstem festem Salz: ebenso das sich daran anschliessende Konoïd $rlmnu$; $m\varepsilon$ entspricht beiden festen Hydraten und Wasserdampf, ebenso das sich daran anschliessende Konoïd $nm\varepsilon\delta$.

Bei den $n\delta$ entsprechenden Drucken soll das Doppelsalz in Lösung gehen, das erste Salz aber noch nicht, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks $no\delta$ festem Hydrat des Doppelsalzes, festem Hydrat des ersten Salzes, flüssiger Lösung des Hydrats des Doppelsalzes und Wasserdampf. Die Punkte von no und des sich daran anschliessenden Konoïds $unops$ entsprechen festem Hydrat des Doppelsalzes und festem Hydrat des ersten Salzes und flüssiger Lösung; die Punkte von $o\delta$ und des sich daran anschliessenden Konoïds $po\delta\gamma$ entsprechen festem Hydrat des ersten Salzes, flüssiger Lösung und Wasserdampf. Bei den $p\gamma$ entsprechenden Drucken soll die Verflüssigung des Hydrats des ersten Salzes beginnen, dann entsprechen die Punkte des Dreiecks $pq\gamma$ festem Hydrat des ersten Salzes, flüssiger Lösung und Wasserdampf; die Punkte von pq und des sich daran anschliessenden Konoïds $spqt$ entsprechen festem Hydrat des ersten Salzes und flüssiger Lösung; die Punkte von $q\gamma$ und des sich daran anschliessenden Konoïds $q\gamma\beta\alpha$ entsprechen flüssiger Lösung und Wasserdampf; die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung $tq\alpha$ begrenzt mit der theoretischen Isotherme des Wassers den homogen flüssigen Teil der Fläche.

Nachdem die Bildung beider Hydrate eingetreten ist, gleicht der Teil $unm\varepsilon\delta\gamma\beta aqt$ der Fläche völlig dem Teil $a\,rbc\varepsilon\delta\gamma\beta auv$ in Fig. 6, ebenso sind der in Figur 7 von $b\eta$ rechts gelegene und der in Figur 6 von $b\varepsilon$ rechts gelegene Teil einander vollkommen gleich. Die Fläche für ein Gemisch von zweitem Salz und Doppelsalz hat genau ähnliche Form, wie diejenige für ein Gemisch von Doppelsalz und erstem Salz. Die Besprechung kann ich also füglich unterlassen, sie wird Wort für Wort mit der eben gegebenen identisch sein, nachdem man „erstes

Salz“ durch „Doppelsalz“ und „Doppelsalz“ durch „zweites Salz“ ersetzt hat.

Es ist vielleicht nicht ganz überflüssig, darauf hinzuweisen, dass in den durch Figur 6 und Figur 7 skizzierten Flächensystemen eine ganze Anzahl von Flächen vorkommen, welche verschiedene Stücke gemeinsam haben; so liegen z. B. in Figur 6 in der Ebene des Dreiecks $rs\delta$ noch eine Reihe von Dreiecken, welche zu anderen Flächen gehören.

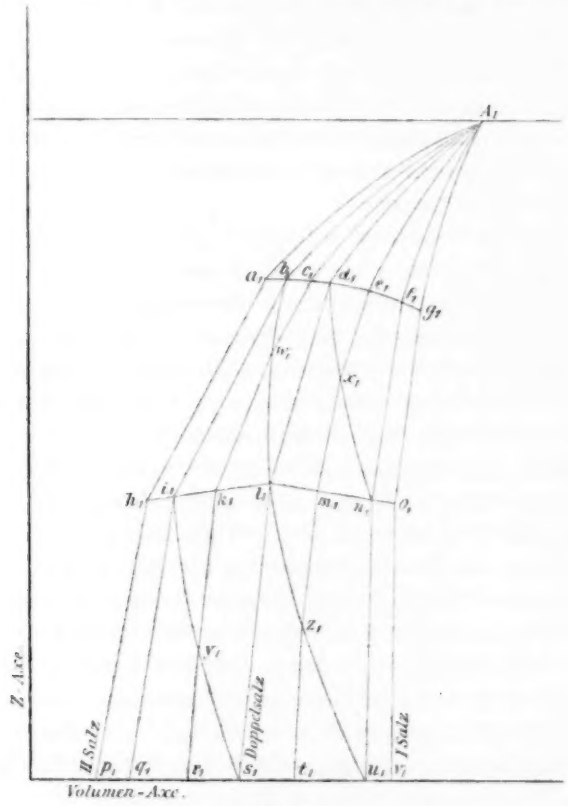


Fig. 8.

Ähnliches gilt für die Ebenen der meisten anderen Dreiecke; dagegen enthält die Ebene des Dreiecks $tu\gamma$ kein diesem analoges Dreieck einer andern Fläche, weil die nächstbenachbarten Flächen Mischkrystalle anderer Zusammensetzung enthalten, und der verschiedenen Zusammensetzung verschiedene Lösungsdrucke entsprechen. Die Ebenen der Dreiecke in Fig. 7 enthalten alle weitere Dreiecke, die zu anderen Flächen gehören, weil ja die Mischkrystalle hier ausgeschlossen sind.

Es wird nicht leicht möglich sein experimentell ein ganzes System solcher Flächen zu verfolgen; aber wenn wir uns auf die Versuche beschränken, welche unter Atmosphärendruck angestellt werden, so haben wir nur einen Schnitt des Flächensystems mit einer in entsprechendem Abstande zur ZV-Ebene parallelen Ebene zu betrachten. In Fig. 8 habe ich die Projektion eines solchen Schnitts auf die ZV-Ebene gezeichnet, wenn sich das Flächensystem auf den Fall bezieht, dass sowohl jedes Salz, als auch das Doppelsalz Hydrate bilden können, und dass sowohl für die Salze selbst, als auch für ihre Hydrate zweierlei Arten von Mischkrystallen existieren. Die Zeichnungen für die einfacheren Fälle lassen sich ohne Mühe aus dieser ableiten. Punkt A_1 ist die Projektion des Schnitts der Ebene mit der theoretischen Isotherme des Wassers; von A_1 laufen sieben Linienzüge aus, die sich auf verschiedene Arten von Gemengen beziehen. Die Linienzüge $A_1 a_1 h_1 p_1$, $A_1 d_1 l_1 s_1$ und $A_1 g_1 o_1 v_1$ beziehen sich auf die Lösungen des zweiten Salzes, des Doppelsalzes und des ersten Salzes; sie sind einander der Form nach gleich; und zwar entsprechen die sich an A_1 ansetzenden krummlinigen Teile homogenflüssiger Lösung, die Punkte a_1, d_1, g_1 entsprechen den bei dem vorhandenen Druck konzentriertesten Lösungen; die sich daran ansetzenden geradlinigen Teile $a_1 h_1$, $d_1 l_1$, $g_1 o_1$ entsprechen festem Hydrat in Berührung mit konzentrierter Lösung; die Punkte h_1, l_1, o_1 entsprechen nur festem Hydrat; die weiteren ebenfalls geradlinigen Teile $h_1 p_1$, $l_1 s_1$, $o_1 v_1$ entsprechen Gemengen von Hydrat und Salz. Ganz analoge Bedeutung haben die einzelnen Teile der Linienzüge $A_1 b_1 i_1 q_1$ und $A_1 f_1 n_1 u_1$ für die Lösungen der letzten beim vorhandenen Druck möglichen Mischkrystalle. Während die bisherigen Linienzüge aus drei Teilen bestehen, haben die übrigen (von welchen zwei gezeichnet sind) fünf Teile, einen gekrümmten und vier geradlinige. Betrachten wir den sich auf die Lösung eines Gemisches von Doppelsalz und Mischkrystall der einen Art beziehenden Zug $A_1 e_1 x_1 m_1 z_1 t_1 : A_1 e_1$ entspricht homogen flüssiger Lösung, $e_1 x_1$ Lösung in Berührung mit festem Mischkrystall der Hydrate; $x_1 m_1$ entspricht Lösung in Berührung mit eben diesem Mischkrystall der Hydrate und Hydrat des Doppelsalzes. Punkt m_1 entspricht dem Hydrat des Doppelsalzes und dem Mischkrystall der Hydrate; $m_1 z_1$ entspricht festem Mischkrystall, dem Mischkrystall der Hydrate und dem Hydrat des Doppelsalzes; $z_1 t_1$ entspricht dem Mischkrystall, dem Hydrat des Doppelsalzes und Doppelsalz allein; Punkt t_1 nur noch dem Mischkrystall und dem Doppelsalz. Ganz analog ist es mit dem Linienzug $A_1 c_1 w_1 k_1 y_1 r_1$ bezüglich des Doppelsalzes und des Mischkrystalls der andern Art. Wenn wir einen solchen Li-

nienzug von A_1 aus verfolgen, so erhalten wir qualitativ bis zu dem betreffenden Punkt der Kurve $a_1 b_1 c_1 d_1 e_1 f_1 g_1$ dieselben Zustände, welche sich ergeben, wenn wir zu reinem Wasser das Salzgemenge zusetzen, von dem betreffenden Punkte aus aber diejenigen, welche sich einstellen, wenn wir der konzentrierten Lösung das Wasser durch irgend ein Mittel wieder entziehen; die experimentelle Feststellung eines solchen Linienzuges ist also in der Regel nicht schwierig. Bemerkenswert sind noch die Verbindungslinien der Punkte b_1 mit l_1, d_1 mit n_1, i_1 mit s_1, l_1 mit u_1, auf welchem die Punkte w_1, x_1, y_1, z_1 liegen, in denen die Linienzüge eine Änderung ihrer Richtung erfahren, und welche dem Neuauftreten oder Verschwinden eines Zustands entsprechen. Ebenso sind die geradlinigen Verbindungen von i_1 mit l_1 als Ort der Punkte k_1 und l_1 mit n_1 als Ort der Punkte n_1 von Bedeutung.

Ob die Kurven $b_1 l_1$, $d_1 n_1$, $i_1 s_1$ und $l_1 u_1$ Geraden sind oder nicht, darüber vermag ich auf Grund des vorliegenden Materials nicht zu entscheiden; sie können ebenso wie auch $b_1 d_1$ und $d_1 f_1$ in vielen Fällen sehr wohl Geraden sein, ob sie es notwendig in allen sein müssen, weiss ich nicht. Wie die Zeichnung in Fig. 8 abzuändern ist, wenn die Mischkrystalle der einen oder anderen Art oder beide fehlen, wenn keine Hydrate und kein Doppelsalz sich bilden oder auch, wenn mehrere Hydrate oder Doppelsalze möglich sind, das ist nach dem vorausgeschickten so einfach, dass es keiner näheren Erläuterung bedarf. Dagegen bedarf der nicht selten eintretende Fall, wenn das Doppelsalz zersetzt wird, noch einer näheren Besprechung, die ich jedoch in einer späteren Arbeit bringen werde, wie ich schon zu Anfang bemerkt habe. Ich brauche wohl kaum eigens hinzuzufügen, dass die obigen Betrachtungen ihre Gültigkeit nicht verlieren, wenn statt Wasser irgend ein anderes Lösungsmittel z. B. Alkohol genommen wird; oder wenn irgend welche andere Stoffe als Salze in demselben gelöst werden, so kann beispielsweise Fig. 2 ebensowohl für wässerige Salzlösungen gelten wie für die Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

Nürnberg, Kreisrealschule 1892.

Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid.

Von

J. L. C. Schroeder van der Kolk.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid hat durch die Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom[1]) aufs neue an Interesse gewonnen.

Meine ganz kurzen und vorläufigen Bemerkungen in der obengenannten Abhandlung[2]) sind für das rechte Verständnis durchaus unzureichend. Was den Stand der Frage anbetrifft, so sei auf die Abhandlung Roozebooms verwiesen. Nur das Folgende möchte ich hervorheben.

Lehmann[3]) hat die optischen Anomalien zum Teil durch Spannungen, zum Teil durch Einlagerung des stark pleochroïtischen Doppelsalzes zu erklären versucht. Die erstgenannte Erklärung findet besonders eine Stütze in den Mischkrystallen von Salmiak mit Kadmiumchlorid.

Retgers[4]) schliesst sich im allgemeinen dieser Ansicht an, verneint aber die Möglichkeit, dass die sehr starken optischen Anomalien ihr Entstehen bloss den inneren Spannungen verdanken sollten.

Auf Seite 387 seiner Abhandlung sagt Retgers: „Eine ungemein interessante Frage ist hierbei: Was sich eigentlich mit dem Salmiak mischt? Ist dies das wasserfreie Fe_2Cl_6, oder eins ihrer Hydrate, oder das Doppelsalz $4\,NH_4Cl + Fe_2Cl_6 + 2\,Aq$?“

„Die Sache ist vorläufig nicht leicht zu lösen; vermutlich ist letzteres der Fall. Ich komme später auf diese Frage zurück. Für sehr glücklich halte ich den Umstand, dass weder das wasserfreie Fe_2Cl_6, noch eins ihrer Hydrate regulär sind. Ebensowenig ist es das Doppel-

[1]) Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak und Eisenchlorid: Diese Zeitschr. **10**, (2) 145 bis 164. 1892. [2]) l. c. 155 und 156.

[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **8**, 438. 1883 und Handb. der Molekularphysik I.

[4]) Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VI, XIV: Diese Zeitschr. **9**, (4) 385—404. 1892.

salz, welches rhombisch und sehr stark doppelbrechend ist. Jeder Gedanke an direkten Isomorphismus mit Salmiak ist also ausgeschlossen."

Die Einlagerung einer anisotropen Verbindung ist aber wenig wahrscheinlich[1]). Roozeboom gelangt dann auch zur Folgerung:

„Wollte man nun, um den genannten Schwierigkeiten auszuweichen, annehmen, dass bei endgültigem Gleichgewicht der Mischkrystalle das Eisenchloridhydrat als isotroper Bestandteil anwesend ist, so müsste entweder vom $Fe_2Cl_6.7H_2O$ noch eine reguläre Modifikation bestehen, welche bis jetzt nicht im freien Zustande bekannt ist, oder vielleicht noch eine reguläre Verbindung mit $8H_2O$ existenzfähig sein, welche ebenfalls noch nicht aufgefunden ist."

Es schien mir nun erwünscht, behufs Lösung der Frage: „Spannung oder Einlagerung anisotroper Substanz?"

1. die Beobachtungen über die Mischkrystalle möglichst zu vervollständigen;

2. die Mischungsreihe womöglich in der Nähe des reinen Eisenchlorids zu untersuchen.

Einige dieser Beobachtungen sind zwar eher geeignet, neue Schwierigkeiten hervorzurufen, als alte zu beseitigen, andere können aber vielleicht etwas zur Lösung der Frage beitragen.

Ausser Ferrichlorid wurden auch die Chloride von Kobalt, Nickel und Kadmium untersucht[2]). Letztere drei aber weniger eingehend.

Mischkrystalle von Salmiak mit einem der obengenannten Chloride.

Aus der Lösung entstehen beim Eintrocknen gewöhnlich Quadrate, die als Hexaëder zu deuten sind. Die Quadrate sind nach den Diagonalen in vier Sektoren geteilt. Über dem Polarisator betrachtet zeigen sich die *Fe*-, *Co*- und *Ni*-haltigen pleochroïtisch und zwar wird in jedem Sektor der Strahl, dessen Schwingung senkrecht zur Kante steht, am stärksten resorbiert. Der Pleochroïsmus bei den Eisenhaltigen ist überaus deutlich und geht von braun bis hellgelb; bei den Mischkrystallen von Kobalt gehen die Farben von rosenrot bis farblos; die Salmiakkrystalle mit einem Nickelgehalt sind hell-grüngelb bis farblos.

Wenn man die Krystalle zwischen gekreuzten Nicols beobachtet, so findet man, dass in jedem Sektor die längere Axe der „Elastizitätsellipse" bei den *Fe*- und *Cd*-haltigen senkrecht zur Kante steht, bei den *Ni*- und anfangs auch bei den *Co*-haltigen Krystallen damit parallel

[1]) Bakhuis Roozeboom, l. c. 156.

[2]) Die Chloride erhielt ich in reinster Form von Herrn Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom. Es sei mir gestattet, ihm hierfür meinen besten Dank auszusprechen.

geht. Die Hexaëder kann man sich aus sechs vierflächigen Pyramiden aufgebaut denken, welche optisch einaxig sind. Somit wären die Mischkrystalle mit Eisen- und Kadmiumgehalt aus optisch negativen, die mit Nickelgehalt aus positiven, die mit Kobaltgehalt anfangs ebenfalls aus positiven Individuen zusammengesetzt.

Beim Weiterwachsen zeigen die Mischkrystalle von *Co* und *Cd* eine Eigentümlichkeit. Bei den ersteren entsteht nach einiger Zeit eine Abnahme der Intensität der Doppelbrechung in den neu entstehenden Zonen, so dass schliesslich eine völlig isotrope Zone zum Vorschein kommt; jenseits der isotropen Zonen kehrt sich das Zeichen der Doppelbrechung um und es entstehen optisch negative Sektoren. Fügt man jetzt Salmiak zur Lösung hinzu, so entsteht wieder erst eine isotrope Zone, dann positive Sektoren, schliesslich wieder eine isotrope Zone, welche letztere von negativen Sektoren umwachsen wird (Figur 1).

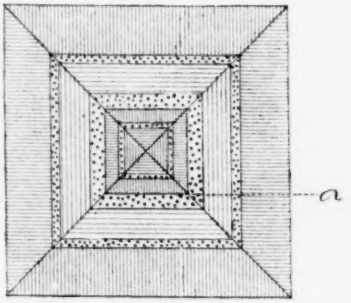


Fig. 1[1]).

Mischkrystall von Salmiak und Kobaltchlorid. Nachdem das Krystall bis zu *a* gewachsen war, wurde Salmiak zur Lösung hinzugefügt.

Das Verhalten der *Cd*-haltigen Krystalle ist bereits von Lehmann beschrieben worden. Beim Weiterwachsen wird die Intensität der Doppelbrechung immer grösser, die Seiten des Quadrats wölben sich, und schliesslich explodiert das Hexaëder mit grosser Heftigkeit. Die Teilstücke sind dreiseitige Pyramiden und Tetraëder. Letztere sind viel seltener als erstere. Ausserdem giebt es viele Fragmente, welche weniger leicht zu deuten sind. Auch mit Bezug auf die optischen Eigenschaften des Tetraëders scheint mir folgendes am meisten wahrscheinlich:

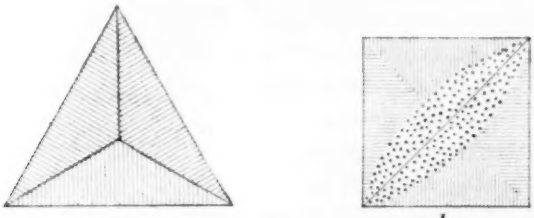
Aus dem Hexaëder entsteht ein Tetraëder, dessen Kanten die Länge einer Flächendiagonale des Hexaëders besitzen, so dass noch vier dreiseitige Pyramiden übrig bleiben, deren basale Kanten gleich den Flächendiagonalen des Hexaëders, deren aufsteigende Kanten den Hexaëderkanten gleich sind. Also ein Fall oktaëdrischer Spaltbarkeit, wobei aus dem Hexaëder das möglichst grosse Tetraëder entsteht (Fig. 2).

Ist die Lösung nicht zu reich an Salmiak, so wird bald ein Augen-

[1]) Erklärung zu den Figuren. Die punktierten Felder sind isotrop, oder optisch einaxig und senkrecht zur Axe. Die Schraffierung in den anisotropen Feldern giebt die Lage der längeren Elastizitätsaxe an.

blick kommen, wo Doppelsalz entsteht, entweder kurz vor vollständiger Trockenheit oder erst, nachdem die Lösung gänzlich verschwunden ist.

Wenn man nun die trockenen Krystalle sich selbst überlässt, zeigen sie ein verschiedenes Verhalten. Die Kruste des Doppelsalzes, welche zumal die eisenhaltigen Krystalle nach einigen Stunden überdeckt, wird leicht entfernt entweder mit Alkohol oder auch mit einer konzentrierten Salmiaklösung. Die *Ni*-, *Co*- und auch die *Cd*-haltigen Krystalle, insoweit sie nicht zersprungen sind, haben sich nicht geändert; bei den eisenhaltigen ist Pleochroïsmus und Doppelbrechung in der Mitte geschwunden, während sie sich am Rande erhalten haben, bis auch hier



a dreiseitige Pyramide. *b* Tetraëder.

Fig. 2.

Zwei Fragmente eines explodierten Mischkrystalls von Salmiak und Chlorkadmium.

schliesslich wenigstens der Pleochroïsmus verschwindet. Es hat auch den Anschein, als ob die Farbe in der Mitte sich aufhellt, so dass der Rand sich dunkel vom Mittelfelde abhebt. Durch Erwärmen spielt sich der ganze Prozess in wenigen Sekunden, statt Stunden, ab. Eine Erwärmung in der Mutterlauge lässt die Krystalle ungeändert, es sei denn, dass sie aufgelöst werden. Bei den *Co*-Krystallen entsteht durch Erwärmung ein blauer, bei den *Ni*-Krystallen ein grüngelber Rand.

Ausser dem vollkommenen Quadrate (Hexaëder) finden sich noch andere Formen, zum Teil Wachstumsformen mit vorgeschobenen Ecken, zum Teil aber stark verzerrte Figuren, deren Sektorgrenzen einander nicht rechtwinkelig schneiden, so dass zwei scharfe und zwei stumpfe Sektoren entstehen. In den scharfen Sektoren ist sodann die Doppelbrechung weniger intensiv. Die Oktaëder, welche ziemlich häufig sind, erscheinen das eine Mal als ganz dünne sechseckige Platten in sechs Sektoren geteilt, das andere Mal isodiametrisch. Sie liegen sodann auf einer der Flächen. Oben zeigen sie ein gleichseitiges, in der Mitte isotropes Dreieck, von drei gleichschenkeligen Dreiecken, welche anisotrop sind, umgeben. Die Oktaëder sind aus acht einaxigen Pyramiden aufgebaut. Die optischen Axen stehen senkrecht zu den Oktaëderflächen (Fig. 3).

Die Krystalle sind häufig miteinander verwachsen. Hiervon sind anbei zwei Figuren gegeben (Fig. 4 und 5).

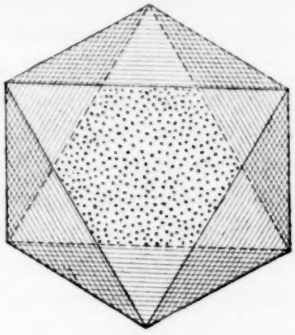


Fig. 3.

Oktaëder von Salmiak mit Kobaltchlorid.

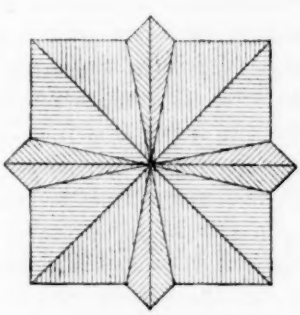


Fig. 4.

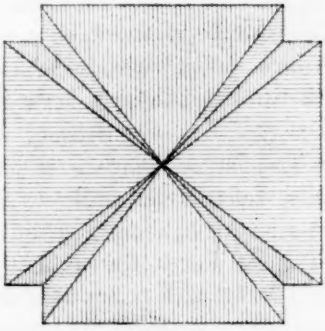


Fig. 5.

Durcheinander gewachsene Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid.

Mischkrystalle mit je zwei der Chloride von *Fe*, *Co*, *Ni* oder *Cd*.

Der Kürze wegen werde ich hier nur die Doppelmischungen mit *Fe* und *Ni* oder *Ni* und *Cd* erwähnen.

Die Mischkrystalle von Salmiak mit Eisenchlorid sind optisch negativ, diejenigen mit Nickelchlorid positiv; es fragte sich, ob es möglich wäre, eine Lösung darzustellen, welche isotrope Krystalle hervorbringen würde. Am einfachsten gelingt dies folgenderweise: Auf einen Objektträger wird ein Tropfen konzentrierter Salmiaklösung gebracht; an zwei voneinander weit entfernten Stellen des Tropfens legt man ein Körnchen Eisenchlorid und ein Körnchen Nickelchlorid. Beim Eintrocknen entsteht, wenn man an der Stelle, wo man Eisenchlorid eintrug, mit der Aufzählung anfängt: Doppelsalz; negative Krystalle mit Pleochroïsmus

(der schnellste Strahl am meisten resorbiert); Krystalle, deren Sektoren zwischen gekreuzten Nicols gleich gefärbt sind, jedoch deutlich pleochroïtisch; positive Krystalle, deutlich pleochroïtisch (der langsamste Strahl am meisten resorbiert); positive sehr wenig pleochroïtische Krystalle; Doppelsalz.

Es ist mir nicht gelungen, isotrope Krystalle aus einer Lösung von den Chloriden von (NH_4), *Ni* und *Cd* zu erhalten; es entstehen Zonen mit entgegengesetzten optischen Zeichen, Quadrate mit drei negativen und einem positiven Sektor u. s. w. Man kann ein Krystall z. B. von Salmiak und Eisenchlorid in einer anderen Lösung, etwa von Salmiak und Nickelchlorid, weiter wachsen lassen; wenn die optischen Zeichen entgegengesetzt sind, entsteht erst eine isotrope Zone.

Die Mischungsreihe in der Nähe des reinen Eisenchlorids.

Die Untersuchung von Lösungen, welche sehr wenig oder gar kein Salmiak enthalten, dagegen reich sind an Eisenchlorid, scheitert an der starken Hygroskopizität, wenigstens wenn man die Krystallisation unter dem Mikroskop zu beobachten beabsichtigt. Die folgende Vorrichtung hat sich zur Ermöglichung jener Beobachtungen als brauchbar erwiesen.

Die hygroskopische Lösung wird auf ein Deckgläschen gebracht; ist der Tropfen zu konvex, so halte man einen Tropfen Salzsäure in der Nähe, wodurch sie zerfliesst. Man nehme ferner einen Objektträger, in dem eine Aushöhlung geschliffen ist. In die Höhlung bringe man einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und lege das Deckgläschen mit der Lösung nach unten über die Höhlung. Die Lösung befindet sich jetzt mit der Schwefelsäure in einem abgeschlossenen Raum (nötigenfalls mit Öl hermetisch verschliessbar), und die energisch vor sich gehende Krystallisation kann man bequem unter dem Mikroskop verfolgen[1]).

1. Ein Körnchen Eisenchlorid liess ich erst an der Luft zerfliessen, danach im „Mikroexsikkator" auskrystallisieren. Es entstehen monokline, stark pleochroïtische Krystalle.

Ich wiederhole den Versuch, füge aber einen Tropfen destilliertes Wasser hinzu. Es entstehen fast farblose vier- und sechsstrahlige Rosetten und dendritische Formen, dem Salmiak durchaus ähnlich und alle vollständig isotrop; einige Augenblicke später kommen die monoklinen Krystalle zum Vorschein. Zum Teil werden die Rosetten von ihnen umwachsen.

Nachdem alles auskrystallisiert ist, wiederhole ich den Versuch, in-

[1]) Eine ganze Reihe mikrochemischer Reaktionen gewinnen auf diese Weise an Brauchbarkeit: in Bälde werde ich hiervon einige Beispiele geben.

dem ich die Krystalle wieder auflöse in destillirtem Wasser. Es entstanden monokline Krystalle. Eine nochmalige Wiederholung gab wieder anfangs isotrope Krystalle.

Wenn mir die Bedingungen, unter denen die reguläre oder die monokline Modifikation entsteht, auch noch nicht ganz klar sind, so scheint es doch, dass die reguläre Modifikation die wasserreichste ist. Es wäre somit vielleicht das von Bakhuis Roozeboom[1]) geahnte $Fe_2Cl_6.8H_2O$.

2. Es wird eine Spur NH_4Cl hinzugefügt. Beim Eintrocknen entstehen blassgelbe, isotrope farnkrautähnliche Dendriten.

3. Es wird immer zu der ursprünglichen Substanz wieder etwas Salmiak zugesetzt — es entsteht das Doppelsalz.

Schliesslich entstehen nach fortwährender Hinzufügung von Salmiak in den folgenden Versuchen die in Sektoren geteilten Quadrate.

Weder bei *Co*, noch bei *Ni* und *Cd* habe ich bis jetzt eine reguläre Modifikation erhalten; wohl ist mir dies in einer Mischung von Eisen- und Kobaltchlorid gelungen; im Gegensatz zu den vorigen Versuchen entsteht die reguläre Modifikation hier aber zuletzt.

Wenn auch durch die obenstehenden Beobachtungen die Schwierigkeiten nicht ganz beseitigt sind, so glaube ich doch behaupten zu können, dass sich für isomorphe Mischung von NH_4Cl und $Fe_2Cl_6.8(?)H_2O$ folgendes anführen lässt:

1. Wahrscheinlich besteht eine reguläre Modifikation des Eisenchlorids.

2. Die isotropen Doppelmischungen (*Fe*, *Ni*) geben eine Analogie mit den von R. Brauns[2]) dargestellten einfachbrechenden Mischkrystallen der Alaune.

3. Das Verhalten der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid gegen Wärme ist analog dem Verhalten der ebenfalls von Brauns[3]) beschriebenen Nitrate.

Die Erklärung durch isomorphe Mischung möchte ich vorläufig bloss auf die Salmiak-Eisenkrystalle anwenden. Für Kobalt scheint es mir weniger zwingend, für Nickel noch weniger erwiesen. Da das Chlorkadmium mit dem *Fe*-, *Co*- oder *Ni*-haltigen Salmiak keine guten Mischkrystalle giebt, ist hier vielleicht Isomorphismus gänzlich ausgeschlossen.

[1]) l. c. 156. [2]) Die optischen Anomalien der Krystalle. Leipzig 1891. S. 236.
[3]) l. c. 224.

Deventer, den 19. November 1892.

Über die Dissociationswärme einiger Säuren.

Von

Emil Petersen.

(Aus den Schriften der königl. dänischen Gesellsch. der Wissenschaften, mathem. und naturwissensch. Abteil. **7**, 303; Kopenhagen 1892.)

Bekanntlich hat Arrhenius[1]) die elektrolytische Dissociationswärme einiger Säuren, sowie ihrer Natriumsalze und Natriumhydroxyde dadurch bestimmt, dass er in der thermodynamischen Formel von van't Hoff[2]) zur Berechnung des Einflusses der Temperatur auf dem chemischen Gleichgewicht:

$$\frac{d\,lk}{d\,T} = \frac{W}{2\,T^2} - \frac{1}{T}$$

die Reaktionskonstante k bei verschiedenen Temperaturen mittelst der elektrischen Leitungsfähigkeit bestimmt und durch Einsetzen dieser in der integrierten Differentialgleichung die Umsetzungswärme W berechnet hat. Die Gleichung gilt für konstanten Druck. Später[3]) hat er die Resultate nach der Gleichung:

$$\frac{d\,lk}{d\,T} = \frac{W}{2\,T^2},$$

die für konstantes Volumen gilt, umgerechnet. Der Unterschied zwischen den auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Ziffern beträgt meistens etwa 600 c, ein Wert, welcher in vielen Fällen den der berechneten Dissociationswärme selbst überschreitet.

Mittelst der so erhaltenen Zahlen hat er dann die Wärmetönung für die Dissociationsvorgänge bei Neutralisation zwischen den Säuren und Natriumhydroxyd in verdünnter wässeriger Lösung berechnet. Wird die Summe dieser von der bei den thermochemischen Untersuchungen gefundenen Neutralisationswärme der Säuren subtrahiert, so resultiert in allen Fällen fast dieselbe Zahl, die also die Dissociationswärme des gebildeten Wassermoleküls repräsentiert.

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 96.
[2]) Étude de dynamique chimique p. 127.
[3]) Diese Zeitschr. **9**, 339.

Dadurch ist zum ersten Male eine Erklärung sowohl der konstanten Neutralisationswärme der stärkeren Säuren, wie der Abweichung derselben bei den schwächeren Säuren gegeben, und überhaupt für die Neutralisationsvorgänge in wässeriger Lösung eine ganz neue und sehr interessante Auffassung gewonnen. Was indessen die numerische Übereinstimmung betrifft, die diese Auffassung stützen soll, sei das nachfolgende hervorgehoben.

Für die starken Säuren ist, wie für ihre Natriumsalze und für Natriumhydroxyd, die Dissociation bei den angehenden Verdünnungen (1 g-Molekül in 3·6—7·2 L.) nahezu eine vollständige, so dass die berechneten Wärmetönungen für die drei Glieder der Neutralisationsvorgänge so klein sind (1—200 c), dass sie wohl in den Versuchsfehlern — thermochemische und bei der Berechnung des Dissociationsgrades — verschwindet. Von schwachen Säuren wie die Fettsäuren wird wohl der grösste Teil bei der Neutralisation dissociiert; aber die Dissociationswärme selbst hat nach der Rechnung nur geringen Wert (400—900 c). Von den untersuchten Säuren ist nur für unterphosphorige Säure, Fluorwasserstoffsäure, Dichloressigsäure, Orthophosphorsäure und Bernsteinsäure die Dissociationswärme numerisch so gross, dass sie eine erhebliche Abweichung ihrer Neutralisationswärme vom normalen Werte bewirkt, so dass eine Vergleichung zwischen den gefundenen und berechneten Ziffern mit Erfolg gemacht werden kann.

Diese Überlegung veranlasste mich, für die genannten fünf Säuren andere Vorgänge aufzusuchen, bei welchen einerseits die Änderung des Dissociationsgrades und die dieser (nach Arrhenius) begleitenden Wärmetönung berechnet, andererseits die Wärmetönung direkt gemessen werden könnte. Es giebt von solchen Vorgängen meines Wissens — ausser der Neutralisation — nur zwei: 1. die Verdünnung von wässerigen Lösungen der Säuren und 2. die Einwirkung der Säuren auf ihre normalen oder einbasisch sauren Natriumsalze, beides in verdünnter, wässeriger Lösung. Ich habe die beiden Vorgänge in solchen Fällen untersucht, wo sie mit einer messbaren Wärmetönung verknüpft sind.

I. Verdünnungswärme der Säuren.

Wenn sich ein Gas (bei nicht allzu hohem Drucke) so ausdehnt, dass keine Arbeit geleistet, z. B. kein Gegendruck überwunden wird, ist der Vorgang bekanntlich von keiner Wärmetönung begleitet. Auf Lösungen überführt folgt daraus, dass bei Verdünnung von Lösungen, die

vorher nicht sehr konzentriert sind, keine Wärmetönung stattfinden soll. Wenn eine solche doch eintrifft, liegt es — für wässerige Lösungen von Elektrolyten — nahe, die Ursache in der die Verdünnung begleitenden Veränderung im Grade der elektrolytischen Dissociation zu suchen.

Für die starken Säuren, deren Dissociationswärme von Arrhenius berechnet worden ist, ist die weitere Verdünnung der vorher verdünnten Lösungen von keiner oder nur von einer sehr geringen Wärmetönung begleitet. Dagegen ist die Verdünnung von nichtkonzentrierten Lösungen schwächerer Säuren in mehreren Fällen mit einer messbaren Wärmetönung verbunden. Doch ist diese immerhin nur eine kleine Grösse, deren genaue Bestimmung von vieler praktischer Schwierigkeit begleitet ist. Ich habe die Verdünnungswärme der fünf früher genannten Säuren bei Verdünnung in verschiedenem Grade mittelst des Mischungskalorimeters gemessen, indem ich für jede Verdünnung mehrere (meistens 6) Versuche mit grösstmöglicher Sorgfalt angestellt habe. Die Temperatur der Flüssigkeiten wurden so gestellt, dass die Temperatur der äusseren Luft fast ohne Einfluss blieb. Dasselbe Thermometer — ein Beckmannsches, zu kryoskopischen Versuchen konstruiertes[1]) — wurde zur Ermittelung der Temperatur beider Flüssigkeiten gebraucht, indem es zuerst 5—6 Minuten im obersten Behälter angebracht wird. Hält sich die Temperatur während dieser Zeit fast unverändert, wird es schnell in den untersten Behälter versetzt, wo es (unter Rühren) 2—3 Minuten vor der Mischung bleibt. Dem Mischungswasser wurde voraus ein bis zwei Tropfen der Säurelösung zugesetzt, um das im gewöhnlichen destillierten Wasser enthaltene Ammoniak zu neutralisieren. Die gemessene Wärmetönung variierte im einzelnen Versuche selten mehr als 2 cc vom Mittelwerte; da sie aber in allen Fällen nicht sehr erheblich ist, kann die prozentische Genauigkeit freilich nicht sehr gross sein.

Um nun die so gewonnenen Zahlen mit der berechneten Dissociationswärme zu vergleichen, habe ich die Änderung im Grade der Dissociation bei der Verdünnung aus den von Arrhenius ausgeführten Messungen berechnet, indem ich für die Verdünnungen, für welche keine Messungen vorliegen, die Konstante k in Ostwalds Gleichung: $k = \frac{x^2}{v\ 1-x)}$, wo x der Dissociationsgrad, v die Verdünnung in Liter bedeutet, durch Inter- oder Extrapolation gefunden (sie variiert in den vorliegenden Fällen meistens erheblich mit der Verdünnung) und daraus wieder x berechnet habe. Wird die Änderung im Dissociationsgrade

[1]) Diese Zeitschr. 2, 638.

mit der Dissociationswärme multipliziert, so folgt die berechnete Wärmetönung bei der Verdünnung.

Unten bezeichnet „Verdünnung" die Anzahl Kilogramme der Lösung, welche ein Gramm-Molekül der Säure vor und nach der Mischung enthält. Zu den von mir untersuchten Säuren habe ich die Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, für welche die Verdünnungswärme von Thomsen[1]) bestimmt worden ist, gesellt.

Dissociations- und Verdünnungswärme der Säuren.

Säure	Verdünnung	Änderung des Dissociationsgrades	Wärmetönung berechnet c	Verdünnungswärme gefunden c	Differenz c
HF	5—10	0·033	116	111	5
H_3PO_2	1—2	0·071	266	353	— 87
	2—4	0·078	292	373	— 81
	4—8	0·099	371	340	31
$CCl_2H.COOH$	2—4	0·098	286	262	24
	4—8	0·106	310	197	113
H_3PO_4	2—4	0·047	100	72	28
	4—8	0·056	119	43	76
$C_2H_4(COOH)_2$	2·8—5	0·0054	— 6	— 59	53
HNO_3	1·5—3	0·013	19	29	— 10
	3—6	0·013	19	45	— 26
HCl	1·8—5·4	0·040	43	80	— 37
HBr	1·8—3·6	0·015	24	35	— 11

Die Verdünnungswärme ist für die fünf ersten Säuren bei einer Temperatur von 21°·5, — für welche die berechnete Wärmetönung (ausser für Fluorwasserstoffsäure) gültig ist, — gemessen.

Die Tabelle zeigt, dass eine genaue numerische Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen nicht stattfindet. Eine solche konnte aber auch nicht erwartet werden wegen der Kleinheit der Zahlen, Beobachtungsfehler in den thermochemischen Bestimmungen und möglichen Fehler in der Berechnung des Dissociationsgrades[2]) und der Dissociationswärme. Es zeigt sich aber im allgemeinen, dass da, wo die Theorie eine grössere Wärmetönung fordert, eine solche auch in der That eintrifft und umgekehrt. Dieses wird deutlicher, wenn man die berechneten und gefundenen Wärmetönungen für mehrere partielle Ver-

[1]) Thermochem. Untersuch. **3**, 34 ff.

[2]) Die grösste Abweichung (für Dichloressigsäure) entspricht einem Fehler in dem Dissociationsgrade von ca. 0·04 oder ca. 10%.

dünnungen jeder Säure addiert und die Summen der Grössenordnung nach zusammenstellt. Unten ist zum besseren Vergleich die Verdünnung 1—2 für H_3PO_2 weggelassen, so dass die Zahlen für die drei ersten Säuren für eine Verdünnung bis auf das vierfache Volumen (2—8) gilt, bei den Haloidwasserstoffsäuren und Bernsteinsäure für eine etwas kleinere Verdünnung; doch ist die weitere Verdünnung für diese mit keiner oder fast keiner Wärmetönung verbunden.

	Wärmetönung	
	berechnet	gefunden
H_3PO_2	663 c	713 c
$CCl_3H.COOH$	596	459
H_3PO_4	219	115
HF	116	111
HCl	43	80
HNO_3	38	74
HBr	24	35
$C_2H_4(COOH)_2$	— 6	— 59

Wenn man nicht annehmen will, dass dieser Parallelismus zufällig ist — und dazu ist kein Grund vorhanden — muss es zugegeben werden, dass zwischen Verdünnungs- und Dissociationswärme der Säuren in verdünnter, wässeriger Lösung ein Zusammenhang besteht und zwar ist es sowohl aus theoretischen als aus experimentellen Gründen wahrscheinlich, dass die letztere die Ursache der ersteren ist.

Wie weit auch ein ähnliches Verhalten für die Salze stattfindet, ist wohl kaum möglich zu entscheiden wegen der Kleinheit der betreffenden Grössen. Ich habe die Verdünnungswärme eines einzigen Salzes, die des Natriumsalzes der normalen Buttersäure, bestimmt. Für dieses sollte nach der ersten Rechnung Arrhenius' die Wärmetönung bei der Dissociation — 1140 cc (also relativ gross), nach der zweiten — 547 cc bei 35° betragen. Die Verdünnungswärme variiert nach meinen Messungen nicht merklich zwischen 8° und 22°. Das Resultat war das folgende:

	Verdünnung	Änderung des Dissociationsgrades	Wärmetönung berechnet c	Verdünnungswärme gefunden c	Differenz c
$C_3H_7.COONa$	1—2	0·106	— 58	183	— 241
	2—4	0·103	— 56	82	— 138
	4—8	0·065	— 36	66	— 102

Hier ist also gar keine Übereinstimmung vorhanden.

II. Wirkung der Säuren auf ihre Natriumsalze.

Nach der Theorie von Arrhenius[1]) wirken sogenannte nichtisohydrische Lösungen zweier Elektrolyte, die einen Ion gemeinsam haben, dergestalt aufeinander, dass sie isohydrisch werden. Wirkt z. B. eine schwache einbasische Säure auf ihr normales Natriumsalz, beide in gleich verdünnter, wässeriger Lösung, ein, so geht der Dissociationsgrad der Säure stark zurück, während der des Salzes um ein wenig zunimmt, ein Resultat, das durch Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren bei Gegenwart ihrer Natriumsalze bestätigt ist[2]).

Die Veränderung des Dissociationsgrades lässt sich mittelst der Gesetze der chemischen Massenwirkung berechnen. Dadurch kann wiederum mit Hilfe der von Arrhenius gegebenen Zahlen für die Dissociationswärme die „theoretische" Wärmetönung berechnet und diese mit der thatsächlich gefundenen verglichen werden. Um dies zu thun, verfuhr ich folgendermassen: Das Gesamtvolumen der beiden Lösungen sei V, der Dissociationsgrad der Säure und ihres Natriumsalzes nach der Mischung bezieh. x und y, die Konstanten K und C, dann gelten nach Arrhenius die folgenden Gleichungen:

$$x(x+y) = KV(1-x)$$
$$y(x+y) = CV(1-y)$$

oder:

$$x = -\frac{y+KV}{2} + \sqrt{\left(\frac{y+KV}{2}\right)^2 + KV} \qquad (1)$$

$$y = -\frac{x+CV}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+CV}{2}\right)^2 + CV}. \qquad (2)$$

Für schwache Säuren ist y beträchtlich grösser als x und wird nur wenig bei Verdünnung geändert. Setzt man in Gleichung (1) annäherungsweise für y den Wert ein, welcher der Verdünnung V, für K den, welcher der Verdünnung $\frac{1}{2}V$ entspricht, so wird man einen ersten Wert für $x - x_1$ — erhalten, der wieder mit dem Werte von C, welcher V entspricht, in (2) eingesetzt einen neuen Wert von $y - y_2$ — giebt, wovon wiederum x_2 berechnet wird u. s. w., bis sich die Zahlen für x und y nicht mehr merklich ändern.

Für die meisten der Säuren, für welche Arrhenius die Dissociationswärme berechnet hat, wird die berechnete Wärmetönung bei Ein-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 284; Wied. Ann. **30**, 51.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 237; siehe auch diese Zeitschr. **9**, 327.

wirkung ihrer Natriumsalze verschwindend klein. Für die stark oder mittelmässig dissociierten Säuren wie HCl, HBr, HNO_3, $CHCl_2.COOH$ und H_3PO_2 wird nämlich der Dissociationsgrad bei Einwirkung ihrer Natriumsalze nur wenig geändert; für die drei Fettsäuren (und auch für die Bernsteinsäure) geht die Dissociation wohl beträchtlich zurück, aber die diese begleitende Wärmetönung wird wegen der Kleinheit der Dissociationswärme auch nur eine sehr geringe. Es stimmt dies im allgemeinen mit der Erfahrung, indem nach Thomsen[1]) die Neutralisationswärme mit Überschuss der Säuren nicht merklich geändert wird[2]).

Nur für zwei der untersuchten Säuren — Fluorwasserstoffsäure und Orthophosphorsäure — giebt die Rechnung einen messbaren Wert. Setzt man für Fluorwasserstoffsäure:

$V = 7{\cdot}2$; $y_1 = 0{\cdot}798$; $K = 0{\cdot}0014$, wird
$x_1 = 0{\cdot}012$, und mit $C = 0{\cdot}438$ wird weiter:
$y_2 = 0{\cdot}796$; $x_2 = 0{\cdot}012$.

Für Orthophosphorsäure wird für:

$V = 5$; $y = 0{\cdot}702$; $K = 0{\cdot}0144$; $C = 0{\cdot}331$,
$y_1 = 0{\cdot}084$; $y_2 = 0{\cdot}683$; $x_2 = 0{\cdot}086$; $y_3 = 0{\cdot}683$.

Für:

$V = 10$; $y_1 = 0{\cdot}741$; $K = 0{\cdot}0119$; $C = 0{\cdot}212$, wird:
$x_1 = 0{\cdot}121$; $y_2 = 0{\cdot}717$; $x_2 = 0{\cdot}124$; $y_2 = 0{\cdot}716$; $x_3 = 0{\cdot}125$.

Für Fluorwasserstoffsäure ist mit der obigen Verdünnung die Wärmetönung bei Einwirkung auf Fluornatrium nach Thomsen[3]) — 288 c. Für Orthophosphorsäure habe ich die Wärmetönung bei Mischung der Lösungen von H_3PO_4 und NaH_2PO_4 in den angegebenen Verdünnungen mit grösstmöglicher Sorgfalt bestimmt. Jeder Versuch wurde fünfmal wiederholt. Die grösste Abweichung vom Mittelwerte der einzelnen Versuche, in welchen bezw. 0·192 und 0·096 Gramm-Moleküle benutzt wurden, betrug bezieh. 2·6 cc und 3·6 cc. Durchschnittlich war die Wärmetönung:

Für $V = 5$ . . . . . — 214 cc
$V = 10$ . . . . . — 143 cc.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen Zahlen aufgeführt:

---

[1]) Therm. Unters. **1**, passim.

[2]) Nur für Propionsäure, Buttersäure und Dichloressigsäure liegt keine Untersuchung vor; die zwei ersten verhalten sich zweifelsohne wie die Essigsäure.

[3]) Therm. Unters. **1**, 157.

	V	Dissociationsänderung		Wärmetönung		Differenz
		der Säure	des Salzes	berechnet	gefunden	
$(HFAq,\ NaFAq)$	7·2	— 0·059	0·050	— 205 c	— 288 c	83 c
$(H_3PO_4Aq,\ NaH_2PO_4Aq)$	5	— 0·087	0·082	— 151	— 214	63
	10	— 0·091	— 0·014	— 189	— 143	— 46

Die Dissociationswärme der Fluorwasserstoffsäure gilt für 33°, die gefundene Wärmetönung für 18°; für Orthophosphorsäure ist für beide die Temperatur 21°·5. Die vorhandenen Differenzen sind wohl kleiner, als man es voraus erwarten könnte. Es zeigt sich also auch hier, dass in den Fällen, wo die Theorie eine merkbare Wärmetönung fordert, eine solche — nicht zu sehr von den berechneten verschiedene — auch eintrifft und umgekehrt, so dass es wahrscheinlich ist, dass bei Einwirkung der Säuren auf ihre normale (oder für mehrbasische auf einbasische saure) Salze nichts anderes geschieht (wie Bildung saurer Salze u. dergl.) als eine Änderung des Dissociationsgrades, welche die Ursache der in einzelnen Fällen beobachteten Wärmetönung ist.

Leider fehlt zwischen den von Arrhenius untersuchten Säuren eine der in dieser Beziehung interessantesten, die Schwefelsäure. Werden von der Neutralisationswärme der Schwefelsäure (pro Äquivalent) die berechneten Zahlen für die Wasserbildung und Dissociation des Natriumhydroxyds gezogen, so resultiert ca. 2300 c, was also die Summe der Wärmetönung für die vollständige Dissociation der Säure und Bildung eines kleinen Bruchteils des Salzes sein soll. Da der letztere Wert aller Wahrscheinlichkeit nach sehr klein ist, muss also die Wärmetönung bei Dissociation der Schwefelsäure einen beträchtlichen (positiven) Wert haben. Übereinstimmend damit ist die Wirkung von Schwefelsäure auf Natriumbisulfat von recht beträchtlicher Wärmetönung begleitet[1]). Auch die Verdünnung vorher verdünnter Lösungen ist mit einer relativ grossen Wärmeentwicklung verbunden[2]). Schliesslich sei angeführt, dass nach Pickering[3]) die Neutralisationswärme der Schwefelsäure mit steigender Verdünnung abnimmt, was mit dem vorhergehenden im Einklang steht. Dies alles macht es wahrscheinlich, dass auch für diese Säure keine Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung besteht.

[1]) Thermochem. Unters. **1**, 164.
[2]) Ibid. **3**, 48.
[3]) Journ. chem. soc. 1889, p. 323.

III. Gefrierpunkt wässeriger Lösungen der Säuren und ihrer Natriumsalze.

Da die Berechnung des Dissociationsgrades die oben mitgeteilten Resultate in erster Reihe beeinflusst, und die (S. 176) angegebene Rechnungsweise vielleicht nicht ganz einwurfsfrei scheint, wie sie auch zuweilen auf ziemlich konzentrierte Lösungen in Anwendung gebracht ist, habe ich als Kontrolle für die Zahlen den Dissociationsgrad der Säuren auf einem anderen Wege, mittelst der Gefrierpunktserniedrigung, zu bestimmen gesucht. Freilich kann man, namentlich wegen der verschiedenen Versuchstemperaturen, keine vollständige Übereinstimmung erwarten; doch werden voraussichtlich die Differenzen, also die Veränderung des Dissociationsgrades bei Verdünnung, nach beiden Wegen nicht sehr verschieden sein. Ausserdem kommt diesen Bestimmungen, wie aus dem nachfolgenden ersichtlich, ein selbständiges Interesse zu.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes benutzte ich einen cylindrischen Glasbehälter, der bis zur Hälfte mit der zu untersuchenden (voraus bereiteten) Lösung gefüllt ca. 100 ccm dieser enthält. Durch den Stöpsel geht ein Rohr zur Einführung der kleinen Eismenge, mittelst welcher das Gefrieren eingeleitet wird, weiter ein Rührer — eine Ebonitplatte (mit Durchbohrung für das Thermometer), deren Durchmesser sehr nahe gleich dem des Behälters ist — und ein Beckmannsches Thermometer. Der Behälter ist in einem äusseren Glascylinder angebracht. Das Abkühlen geschieht anfangs direkt in der Kältemischung; wenn die Temperatur den Gefrierpunkt der Lösung fast erreicht hat, wird mittelst einer vorher abgekühlten Kochsalzlösung, deren Temperatur 5—7° unter dem Gefrierpunkt der Lösung ist, weiter gekühlt und der Rührer fortwährend bewegt. Hat die Überkältung etwa 0°.05 erreicht, wird das Gefrieren eingeleitet. Ehe die Ausscheidung des festen Stoffes beginnt, sinkt die Temperatur der Lösung in der Regel noch ca. 0°.05, während die Temperatur der Kochsalzlösung unter der ganzen Operation um ein paar Grade höher steigt. Jeder Versuch wurde mehrere Male wiederholt und der Gefrierpunkt des Wassers vor- und nachher bestimmt.

Wird für die Depression, welche 1 Gramm-Molekül nichtdissociierter Substanz in 1 Liter Wasser hervorbringt, nach van't Hoff[1]) 1·890 angenommen, so wird die berechnete Depression (d) für eine Lösung, welche 1 Gramm-Mol. Substanz in M Kubikcentimeter Wasser enthält: $d = \frac{1{\cdot}890}{M}$. Ist weiter die bei dem Versuche gefundene Depression d_1,

[1]) Diese Zeitschr. 1, 497.

der Dissociationsgrad x, so wird bekanntlich für binäre Elektrolyte $\frac{d_1}{d} = i = 1 + x$ oder $x = i - 1$.

Die folgende Übersicht giebt die für die verschiedenen Verdünnungen der Säuren gefundene Depression, weiter den daraus berechneten Dissociationsgrad und in der letzten Kolonne denselben aus dem Leitungsvermögen berechnet. In den beiden letzten Kolonnen sind die Differenzen im Dissociationsgrade zwischen den einzelnen Verdünnungen (Dissociationsänderungen bei der Verdünnung) angeführt. V ist die Anzahl Kilogramme der Lösung, welche 1 Gramm-Molekül der gelösten Substanz enthält; ist das Molekulargewicht dieser m, wird

$$M = 1000\,V - m.$$

	V	Depression gefunden	$i-1$		x	
H_3PO_2	1	2·625	0·297	0·075	0·312	0·073
	2	1·341	0·372	0·081	0·385	0·076
	4	0·698	0·453	0·083	0·461	0·085
	8	0·366	0·536		0·546	
$CCl_2H.COOH$	2	1·337	0·324	0·122	0·318	0·098
	4	0·706	0·446	0·116	0·416	0·112
	8	0·375	0·562		0·528	
H_3PO_4	2	1·154	0·161	0·043	0·161	0·047
	4	0·583	0·204	0·067	0·208	0·062
	8	0·304	0·271		0·270	
$C_2H_4(COOH)_2$	5	0·424	0·095		0·017	

Die Übereinstimmung ist überall sehr befriedigend, ausgenommen für die Bernsteinsäure, für welche vielleicht schon bei der benutzten Verdünnung die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms begonnen ist; bei etwas grösserer Konzentration (für $V = 2·8$) scheidet sich beim Abkühlen die Säure reichlich aus. Die Übereinstimmung zeigt, dass die in den vorhergehenden Rechnungen benutzten Zahlen für die Dissociationsänderungen der Säuren mit keinen grossen Fehlern behaftet sein können.

Anders stellt sich die Sache für die Natriumsalze, ohne dass dies doch wegen der geringen Änderung des Dissociationsgrades bei den Verdünnungen die vorhergehenden Rechnungen wesentlich beeinflusst. Die vorletzte Kolonne der folgenden Tabelle enthält das Verhältnis zwischen der gefundenen und der berechneten Depression $\left(i = \frac{d_1}{d}\right)$, die

letzte Kolonne den um eins erhöhten Wert des Dissociationsgrades $(x+1)$, aus dem Leitungsvermögen bei 18° berechnet.

	V	Depression gefunden	$i = \frac{d_1}{d}$	$x+1$
$CCl_2H.COONa$	2	2·148	2·10	1·63
	10	0·418	2·18	1·78
$H_2PO_2.Na$	2	1·956	1·92	1·65
	10	0·386	2·02	1·80
$CH_3.COONa$	2	1·919	1·95	1·63
	4	0·914	1·89	1·71
$C_3H_7.COONa$	2	2·000	2·00	1·59
	4	0·948	1·95	1·68
	8	0·470	1·96	1·76
$C_2H_4(COO)_2HNa$	2	1·819	1·79	1·70
	10	0·377	1·97	1·76
H_2PO_4Na	2·5	1·124	1·42	1·59
	5	0·570	1·50	1·69

Wie man sieht, weichen die Zahlen der beiden letzten Kolonnen beträchtlich voneinander ab. Mit Ausnahme des Natriumphosphats gehen die Abweichungen alle in dieselbe Richtung, indem die Zahlen für i grösser als die aus den Leitungsvermögen berechneten sind. Die meisten früher bekannten Abweichungen[1]) gehen in entgegengesetzter Richtung und sind vielleicht durch die Annahme von Molekularkomplexen erklärlich[2]). Zur Erklärung von Abweichungen der erstgenannten Richtung hat Arrhenius[3]) die Attraktion zwischen den Wassermolekülen und den Molekülen der gelösten Substanz angenommen; die oben citierten Abweichungen sind aber vermutlich zu grosse, um auf diese Weise gedeutet zu werden. Dass der Wert von i für binäre Elektrolyte in einzelnen Fällen grösser als 2 ist, lässt sich wohl schwerlich aus den Voraussetzungen der Dissociationstheorie allein erklären. Überhaupt ist ja diese so überaus fruchtbare und unentbehrliche Hypothese, namentlich was die Säuren betrifft, im Einklang mit der Erfahrung befunden worden, während die Salze teils weniger untersucht sind, teils bei der Untersuchung zeigen, dass andere noch nicht hinlänglich aufgeklärte Beziehungen von wesentlicher Bedeutung mit in Betracht gezogen werden müssen.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 631.
[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 491. [3]) l. c.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Eine Deutung der Affinität.

Von

H. Sachse.

(Mit 7 Textfiguren.)

Das Gesetz von Le Bel und van't Hoff in Verbindung mit A. v. Baeyers Studien der Ringschliessung am Kekuléschen Modell[1]) führen zu dem Ergebnis[2]), dass immer zwei miteinander verbundene Atome sich zu einander in eine gewisse stabile Gleichgewichtslage stellen. Wenigstens erhält das Ergebnis diese Form, wenn wir uns der Sprache der Mechanik bedienen, in die sich ja die Sprache unserer Wissenschaft schliesslich auflösen soll. In der Erkenntnis des Vorhandenseins solcher Gleichgewichtslagen und in der nunmehr gegebenen Möglichkeit, sie für zwei miteinander verbundene Kohlenstoffatome zu definieren, besteht die wesentliche Errungenschaft der Stereochemie.

Stellt man die Kohlenstoffatome durch reguläre Tetraëder dar, so gilt als Gleichgewichtslage eines einfach gebundenen Kohlenstoffatompaares die, bei welcher die beiden Tetraëdermittelpunkte und der gemeinsame Eckpunkt in einer Geraden liegen, als Gleichgewichtslage eines doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares die, bei welcher die beiden Tetraëdermittelpunkte und die gemeinsame Kante in einer Ebene liegen. Diese beiden Lagen besitzen, wie man leicht erkennt, die gemeinsame Eigenschaft, dass in denselben die Tetraëdermittelpunkte sich in der grösstmöglichen Entfernung befinden.

Es suchen demnach sowohl bei einfacher, wie bei doppelter Bindung die Schwerpunkte eine solche Lage auf, als ob eine gegenseitige Abstossung stattfände. Nimmt man nun einmal eine solche als thatsächlich bestehend an und denkt sich die Wirkung der chemischen Anziehung in den Tetraëderecken konzentriert, so ist damit bereits eine anschauliche Erklärung der Haupteigentümlichkeiten des Kohlenstoffatoms gewonnen, die eine weitgehende Anwendung zulässt. Bei näherem Eingehen auf die spezielle Gestaltung des angedeuteten Grundgedankens

[1]) Ber. der D. Ch. Ges. **18**, 2277.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 203.

zeigt es sich nun, dass zur Herleitung unserer Hypothese nur die Voraussetzung zweier ganz allgemeiner Eigenschaften der Materie nötig ist.

Seit Faradays Versuchen wissen wir, dass alle Körper auf die Einwirkung eines starken Magneten reagieren. Es giebt nur magnetische und diamagnetische Körper. Nun verhält sich ein schwächer magnetischer Körper in einem stärker magnetischen Medium diamagnetisch. Hierdurch ist der Gegensatz zwischen beiden Körperklassen aufgehoben und in einen Gradunterschied verwandelt. Alle Körper sind also magnetisch, nur die Intensität des Magnetismus ist verschieden. Nun ist nach Ampères Theorie ein Magnet ein System kleinster Teilchen, um welche oder in welchen Solenoidströme kreisen. Man hat also genügenden Grund, in jeder Art von Materie solche Ströme anzunehmen. Wir verlegen nun diese Stromkreise, über deren Dimensionen bestimmtere Vorstellungen auszubilden bisher keine Veranlassung war, in die Atome selbst.

Die zweite Eigenschaft, die wir als der gesamten Materie zukommend voraussetzen, ist die, dass die allgemeine Massenanziehung in eine Abstossung übergeht, sobald die Entfernung der Schwerpunkte kleiner als ein gewisser Grenzwert wird; eine Vorstellung, die die Molekularphysik meines Erachtens kaum entbehren kann. Ob man sich die Grösse dieser abstossenden Kraft und damit auch den Wirkungsbereich [1]) derselben mit der Temperatur wachsend vorstellt oder nicht, bleibt für alle nachstehenden Anwendungen ohne Belang.

Diesen beiden allgemeinen Eigenschaften der Materie brauchen wir nur die spezielle Eigenschaft des Kohlenstoffatoms, die uns die neuere organische Chemie an der Hand der Leitgedanken Kekulés und van't Hoffs enthüllt hat, die Tetraëdergestalt, hinzuzufügen, um alles das, was für die Kennzeichnung des Kohlenstoffs als besonderer Qualität von Materie wesentlich ist, daraus ableiten zu können. Damit erscheint also die qualitative Verschiedenheit der Stoffe in eine Verschiedenheit von Formen auflösbar.

---

[1]) Bei Gasen muss dieser Wirkungsbereich so gross sein, dass das Molekül im Vergleich zu ihm als Punkt betrachtet werden kann, dass also seine Gestalt die einer Kugel ist. So hat man eine anschauliche Erklärung dafür, dass sich in den Gasen die Moleküle wie vollkommen elastische Körper verhalten, ohne dass man sie sich elastisch vorzustellen braucht. Sobald man allerdings eine Abhängigkeit der Grösse der Abstossungssphäre von der Temperatur annimmt, kann man auch jene Abstossung als das Resultat der infolge der Energiezufuhr gesteigerten Bewegungsgrösse kleinster Teilchen ansehen. Hier kommt indes die Art der Deutung nicht in Betracht; es handelt sich vielmehr nur darum, ein einfaches Resultat eines vielleicht recht komplizierten Thatbestandes in einen klaren Begriff zu fassen, mit dem sich bequem operieren und rechnen lässt.

Denken wir uns ein reguläres Tetraëder, in welchem eine grosse Anzahl von festen Punkten nach einem bestimmten Gesetz verteilt ist. Diese Punkte seien von kreisförmigen elektrischen Strömen umflossen, derart, dass sie die Mittelpunkte dieser Kreise bilden. Während also der Ort dieser Kreismittelpunkte unveränderlich ist, soll die Lage der Kreisebene und die Richtung des Stromes veränderlich sein. Beide werden nur durch den gegenseitigen Einfluss der Ströme aufeinander bestimmt, d. h. nur durch das Gesetz der Anordnung jener festen Punkte. Sobald aber einem solchen System ein Elektromagnet genähert wird, so werden dadurch jene Ströme in bestimmter Weise neu gerichtet. Die Solenoide können wir natürlich, wenn es das Interesse der Anschaulichkeit erfordert, stets durch geradlinige Magneten ersetzt denken, deren Richtung senkrecht auf jener Kreisfläche steht.

Wenn wir nun dieses tetraëdrische System uns irgendwie mit Materie erfüllt denken, so erhält es gemäss dem oben gesagten die Eigenschaft, auf andere ähnliche Systeme, die sich in seiner Umgebung innerhalb gewisser Grenzen befinden, eine Abstossung auszuüben.

Es ist jetzt noch übrig, unsere Hypothese durch quantitative Festsetzungen einer exakten Ausbildung fähig zu machen, wobei jedoch daran erinnert sei, dass der Charakter der Hypothese nicht erschüttert wird, wenn später entweder gewisse neue Thatsachen oder auch die mathematischen Konsequenzen die Notwendigkeit von Änderungen in diesen Festsetzungen lehren sollten. Wir gehen vorläufig von möglichst einfachen und naheliegenden Annahmen aus.

Das Gesetz, nach welchem die Massenabstossung erfolgt, sei entsprechend dem allgemein für alle Fernwirkungen geltenden:

$$A = \frac{m \,.\, m' \,.\, h}{e^2}$$

wo A die Abstossung, m und m' die beiden Massen sind, die in der Entfernung e aufeinander wirken, und h eine Grösse bedeutet, die, wenigstens innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen, als von e unabhängig angesehen werden kann; ob dieselbe von der Temperatur unabhängig oder abhängig ist, bleibt für alle nachfolgenden Anwendungen gleichgültig.

Diese Formel gilt nur dann genau, wenn m und m' so kleine Volumina einnehmen, dass sie als Punkte angesehen werden können, also wie man gewöhnlich sagt, Massenpunkte sind. Man erhält daher den wahren Ausdruck für die Abstossung zweier beliebig gestalteter Massen, wenn man die Wirkungen aller Massenpunkte summiert.

Über das Gesetz der Verteilung der Massenpunkte sei vorläufig nur das eine festgesetzt, dass diese Verteilung in symmetrisch liegenden Richtungen immer die gleiche ist. Die gleiche Bestimmung soll auch für die Verteilung der Solenoide gelten. Für alle Stromkreise sei, wenigstens innerhalb desselben Atoms, die Stromstärke, sowie der Durchmesser der Kreise gleich gross.

Wir gehen nunmehr zu Anwendungen auf die durch die Hypothese erklärbaren thatsächlichen Erfahrungen über. Da es sich zunächst um einen allgemeinen Überblick über das ganze Gebiet der Anwendungen handelt, so sind, um allzugrosse Weitläufigkeit zu vermeiden, mehrere der sich im Laufe der Untersuchung darbietenden Probleme vorläufig nur formuliert, während die rechnerische Behandlung derselben bei anderer Gelegenheit nachgeholt werden soll.

Bindung. Unsere Hypothese findet das Wesen der Atomverkettung darin, dass sich die Atome in gewissen, durch Gleichgewichtsbedingungen vorgeschriebenen Stellen berühren. In der gesamten Körperwelt giebt es aber drei Arten von Berührung, insofern letztere entweder in einem Punkte, oder in einer Linie, oder in einer Fläche stattfinden kann. Dementsprechend giebt es drei Arten von Bindungen. Die sogenannte einfache Bindung ist eine solche Punktberührung, bei der stabiles Gleichgewicht besteht, oder kürzer gesagt, eine stabile Punktberührung; die sogenannte Doppelbindung ist eine stabile lineare Berührung; die sogenannte dreifache Bindung ist eine stabile Flächenberührung.

Wenn wir nun ebenso, wie das Kohlenstoffatom mit dem Tetraëder, so auch die Atome der übrigen Elemente mit irgend welchen Polyëdern identifizieren dürfen, so kommen bei allen Berührungen nur gerade Linien, und nur ebene Flächen in Betracht. Der Bezeichnung der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung könnte man dann auch von unserem neuen Standpunkte aus einen Sinn unterlegen, indem die gerade Linie durch zwei, die Ebene durch drei Punkte bestimmt ist.

In welchen Punkten, Linien und Flächen sich nun zwei Atome dauernd berühren, ist vorgeschrieben durch die Forderung, dass der Energieinhalt des Systems ein Minimum darstellt. Hierbei ist das Wort Minimum im Sinne der mathematischen Theorie der Maxima und Minima zu verstehen; es braucht nicht ein absolutes, sondern nur ein relatives zu sein; d. h. nicht den kleinsten von allen Werten darzustellen, die überhaupt möglich sind, sondern nur einen Wert, der kleiner ist, als alle einer wenn auch noch so engen, endlichen Umgebung angehörigen Werte. Eindeutig ist unter anderen die folgende Definition: Die Aus-

sage, dass der Energieinhalt eines Systems ein relatives Minimum darstellt, bedeutet, dass die Anordnung der beweglichen Teile des Systems in keine andere übergehen kann, ohne dass das System wenigstens vorübergehend einen höheren Energieinhalt annimmt.

Ist die oben genannte Forderung erfüllt, so besteht stabiles Gleichgewicht. Das Gesetz der Atomverkettung macht offenbar einen Teil des Inhalts jener Gleichgewichtsbedingung aus.

Die Wertigkeit oder Anzahl der Affinitäten eines Atoms deutet unsere Hypothese als Anzahl der stabilen Punktberührungen, die ein Atom gleichzeitig einzugehen vermag. Diese Punkte, in denen Stabilität der Berührung möglich ist, bezeichnen wir als Affinitätspunkte. Die Zahl und die Orte derselben sind für ein gegebenes Atom unveränderlich. Es sind also durch die Affinitätspunkte gewisse geometrische Gestalten bestimmt, die wir bei den hier in Betracht kommenden Anwendungen an Stelle der Atome setzen können. Diese geometrischen Ideale der Atome geben uns ein Bild der Symmetrieverhältnisse derselben. Wir erklären also die Eckpunkte des regulären Tetraëders für die Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms. Die Verbindungslinie des Tetraëdermittelpunktes mit den Eckpunkten wollen wir die Affinitätsaxen nennen.

Das Gesetz der Atomverkettung sagt aus, dass bei jeder Art von Verbindung zweier Atome oder Radikale stets für beide die Wirksamkeit einer gleichen Anzahl von Affinitäten verschwindet. Durch unsere Deutung der Wertigkeit und Affinität erhält dies Gesetz die folgende Form: Wenn bei der Verkettung zweier Atome ein oder zwei oder drei Affinitätspunkte des einen Atoms in Anspruch genommen sind, so ist stets die gleiche Anzahl von Affinitätspunkten des andern Atoms unwirksam geworden. Sowie man nun gewöhnlich aus dem gleichzeitigen Verschwinden der Affinitäten der beiden Atome auf eine gegenseitige Bindung schliesst, so müssen wir auf eine gegenseitige Bindung d. h. dauernde Berührung der Affinitätspunkte schliessen. Es fällt also offenbar nicht nur bei der einfachen, sondern auch bei der doppelten und dreifachen Bindung immer je ein Affinitätspunkt des einen Atoms mit einem solchen des andern zusammen.

Das Gesetz der Atomverkettung hat also die Bedeutung, dass bei stabiler Punktberührung der gemeinsame Berührungspunkt für beide Atompolyëder ein Eckpunkt ist, und dass bei stabiler Linienberührung die Berührungslinie für beide Atompolyëder eine Kante ist. Wir können daher die Punktbindung bestimmter als Eckenbindung, die lineare Bindung bestimmter als Kantenbindung charakterisieren. Zugleich er-

kennen wir, dass bei Kantenberührung die beiden Kanten und bei Flächenberührung die beiden Flächen sich decken müssen, wenn sich die Affinitätspunkte decken sollen. Es müssen daher für alle Elemente, welche wirkliche lineare oder Flächenbindungen miteinander einzugehen vermögen, gewisse Kanten oder Flächen ihrer geometrischen Ideale gleich sein.

Das Atomverkettungsgesetz ist für uns also eine Berührungsvorschrift. Sowie jenes Gesetz eine blosse Konsequenz des Begriffs der Wertigkeit ist, so folgt diese Berührungsvorschrift unmittelbar aus unserer Definition der Affinitätspunkte. Wenn diese Definition ein Ergebnis unserer Hypothese bilden soll, so muss jene Berührungsvorschrift bei Zugrundelegung unserer Voraussetzungen aus dem Satz ableitbar sein, dass der Energieinhalt eines stabilen Systems immer ein relatives Minimum darstellt. Den Nachweis, dass dies für die Bindungen zweier Tetraëder der Fall ist, und die Bestimmung der Grenzen, innerhalb welcher diese Möglichkeit erhalten bleibt, muss die Rechnung erbringen, auf welche vorläufig nicht näher eingegangen werden soll.

Die Aufgabe der Stereochemie. Das Atomverkettungsgesetz spricht, durch unsere Hypothese gedeutet, eine notwendige Bedingung des stabilen Gleichgewichts aus, die aber noch nicht hinreichend ist. Wir wissen nur, dass die Fälle des stabilen Gleichgewichts unter denen zu suchen sind, in welchen die Forderung, dass sich immer ein Affinitätspunkt des einen Atoms mit einem solchen des andern Atoms deckt, erfüllt ist. Die Statik der Atome ist aber erst abgeschlossen, wenn nicht nur die notwendigen, sondern auch die hinreichenden Bedingungen des stabilen Gleichgewichts für jedes beliebige System von Atomen festgestellt sind.

Während man nun unter Konfiguration jede beliebige Anordnung der beweglichen Teile eines Systems versteht, bei welcher die Forderung der Strukturformel gewahrt bleibt, mögen die Fälle, in denen stabiles Gleichgewicht besteht, als die Normalkonfigurationen bezeichnet werden. Die Bestimmung der letzteren ist die Aufgabe der Stereochemie. Da es sich also um die Angabe der Lage eines jeden Atoms zu seinen Nachbarn handelt, so müssen wir uns vergegenwärtigen, wie man möglichst vollständig und doch möglichst einfach die Lage eines Körpers zu einem andern, als festliegend gedachten, beschreiben kann.

Bestimmende Punkte. Ist für einen einzigen Punkt eines starren Körpers der Ort vorgeschrieben, während jede beliebige Lage des Körpers zulässig bleibt, bei der jene Vorschrift erfüllt ist, so ist der geometrische Ort eines beliebigen, zu dem Körper gehörenden Punktes immer eine

Kugeloberfläche, dessen Radius die Entfernung des zweiten Punktes von dem ersten (festliegenden) ist.

Ist solch ein zweiter Punkt ebenfalls festgelegt, so ist der geometrische Ort eines jeden beliebigen, zu dem Körper gehörenden Punktes ein Kreis, dessen Radius der Abstand des betreffenden Punktes von der Verbindungslinie der beiden ersten Punkte ist.

Ist endlich auch der Ort des dritten Punktes vorgeschrieben, so ist keine Freiheit der Lage mehr vorhanden, keine Bewegung mehr möglich, vorausgesetzt, dass dieser dritte Punkt nicht in derselben Geraden liegt, wie die beiden ersten. Die Lage eines Körpers ist daher völlig bestimmt, wenn die Orte dreier, nicht in einer Geraden liegenden Punkte desselben, deren gegenseitige Lage bekannt ist, angegeben werden können. Man könnte dieselben daher „bestimmende Punkte" nennen. Welche Punkte man dazu auserwählt, ist im übrigen gleichgültig. Bei Polyëdern wird man am besten drei Eckpunkte, oder auch den Schwerpunkt und zwei Eckpunkte wählen.

Geometrische Form der Aufgaben. Nur für den Fall der dreifachen Bindung sind schon im Atomverkettungsgesetz die hinreichenden Bedingungen zur Bestimmung der Normalkonfiguration gegeben, indem die Orte dreier Eckpunkte vorgeschrieben sind.

Bei Doppelbindung sind zwei Punkte festgelegt. Die Stereochemie hat die Aufgabe, den Ort des dritten Punktes anzugeben.

Bei einfacher Bindung ist nur der Ort eines einzigen Punktes durch das Verkettungsgesetz gegeben. Es bleibt der Stereochemie also noch die Aufgabe, einen zweiten und dritten Punkt zu fixieren.

Natürliche Gleichgewichtslage. Mit der eingangs gegebenen Definition der stabilen Gleichgewichtslage bei einfacher und doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome ist für jedes von beiden der relative Ort des Schwerpunktes vorgeschrieben, somit also des zweiten bestimmenden Punktes für den Fall der einfachen Bindung, und des dritten bestimmenden Punktes für den Fall der doppelten Bindung. Die nun noch allein übrige Aufgabe der Ermittelung des dritten bestimmenden Punktes für den Fall der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome findet später (S. 203) ebenfalls ihre Erledigung.

Wir wollen die beiden durch jene Definition gekennzeichneten Gleichgewichtslagen als die natürlichen[1]) oder auch als Äthanlage und Äthylenlage bezeichnen, da, wie sich später herausstellen wird, die sta-

[1]) Diese Bezeichnung soll andeuten, dass das Tetraëderpaar ohne die angelagerten Radikale eine solche Lage annehmen würde.

bile Gleichgewichtslage zweier verbundener Kohlenstoffatome bei einfacher Bindung nur in Molekülen vom Typus C_2R_6 und bei doppelter nur in Molekülen vom Typus C_2R_4 vollkommen genau mit jenen Lagen zusammenfällt, in allen andern Verbindungen dagegen infolge der Wirkung der angelagerten Gruppen gewisse, allerdings meist äusserst geringe Abweichungen von denselben zeigt.

Wahl der Darstellungsweise der Gesamtwirkungen. Man kann stets auf Grund gewisser Sätze der Mechanik Wirkungen, die zwischen starren Körpern stattfinden, ersetzen durch Wirkungen, welche ausschliesslich zwischen solchen geometrischen Elementen derselben stattfinden, die zur Bestimmung der Gestalt jener Körper hinreichen. So könnte man die von einem Tetraëder ausgehende oder auf dasselbe ausgeübte Wirkung darstellen durch Kräfte, die nur von der Oberfläche ausgehen oder auf dieselbe ausgeübt werden. Statt der Oberfläche könnte man auch die Verbindungslinien des Schwerpunkts mit den Eckpunkten oder auch die vier Eckpunkte als ausschliesslichen Sitz von Kräften wählen. Es können daher Forderungen, die an ein polyëdrisches System von Punkten zu stellen sind, auch ausgedrückt werden in einer Form, in der nur die Eckpunkte als solche Punkte bezeichnet sind, zwischen denen Kraftwirkungen stattfinden. Die Summe der Bewegungsmomente in irgend einer Richtung wäre dann also eine Funktion der Orte jener Eckpunkte.

Die Interpretation der Resultate wird erleichtert, wenn man ausser jenen Eckpunkten noch den Schwerpunkt der Atompolyëder zu Hilfe nimmt, indem man festsetzt, dass zwischen den Schwerpunkten je zweier Atome eine Abstossung nach dem oben erwähnten Gesetz $\frac{m.m'.h}{e^2}$, wo m und m' die Massen der beiden Atome sind, stattfindet. Mit dieser Festsetzung ist nicht etwa eine neue Annahme gemacht oder eine Vernachlässigung eingeführt. Denn man kann sich in jedem Falle an den Eckpunkten zugleich gewisse parallele Kräfte angebracht denken, derart, dass ihre Resultante der Abstossung der beiden Schwerpunkte das Gleichgewicht hält, so dass an dem Gesamtzustand nichts geändert wird. Man erreicht aber so den Vorteil, dass in einem Ausdruck, der den genauen Wert der Gesamtwirkung darstellt, die Wirkung der Solenoide und Massenpunkte nahezu getrennt erscheinen, indem der obige Ausdruck für die Abstossung der beiden Schwerpunkte annähernd die Gesamtwirkung der Massenabstossung darstellt (den genauen Wert würde er darstellen, wenn man das Polyëder durch eine homogene Kugel von gleicher Masse ersetzen dürfte); woraus folgt, dass nunmehr die zwischen

den Eckpunkten wirkenden Kräfte fast nur die Wirkung der Solenoide repräsentieren.

Zufolge der so gewählten Darstellungsweise bleibt die Grösse der zwischen zwei sich berührenden Eckpunkten stattfindenden Anziehung ungeändert bei allen Lageänderungen, bei denen die Berührung der beiden Eckpunkte nicht aufgehoben wird. Die Änderungen der Gesamtwirkung kommen also in solchem Falle nur in den Änderungen der auf die übrigen Eckpunkte fallenden Anteile und in den Änderungen der Abstossung der beiden Schwerpunkte zum Ausdruck.

Da wir also wissen, dass die stabilen Formen sich unter denen befinden, welche der Berührungsvorschrift des Atomverkettungsgesetzes genügen, so setzen wir nunmehr diese Bedingung als erfüllt voraus.

Wir machen nun versuchsweise die vereinfachende Annahme, dass alle zwischen sich nicht berührenden Eckpunkten stattfindenden (anziehenden oder abstossenden) Wirkungen infolge der grösseren Entfernung stets so gering sind, dass wir sie bei Ermittelung der Normalkonfigurationen vernachlässigen können.

Wenn wir demnach nur die Änderung der Abstossung der beiden Schwerpunkte zu berücksichtigen brauchen, so erweist sich die oben als stabile Gleichgewichtslage bezeichnete Lage in der That als durch die Bedingung des stabilen Gleichgewichts vorgeschrieben. Denn bei jeder andern Lage, bei welcher die Berührung der beiden Affinitätspunkte erhalten bleibt, ist die Entfernung der Schwerpunkte geringer, also die Abstossung grösser. Es giebt keine andere Lage, in die der Schwerpunkt von der genannten aus gelangen könnte, ohne dass Widerstand überwunden werden, also Energiezufuhr stattfinden muss. Genauer lehrt dies das folgende.

Ablenkungsarbeit (Arbeitsleistung bei Bewegung des zweiten bestimmenden Punktes). Bei allen möglichen Lagen eines einfach gebundenen Kohlenstoffatompaares ist der geometrische Ort des Schwerpunktes eines jeden von beiden eine Kugeloberfläche, deren Radius die Entfernung des Schwerpunktes von dem gemeinsamen Affinitätspunkt ist. Wenn es sich um die bei einer solchen Lageänderung stattfindende Änderung des Energieinhaltes handelt, so kommt dabei nur die Grösse des Ablenkungswinkels α (s. Figur 1) von der natürlichen Gleichgewichtslage in Betracht.

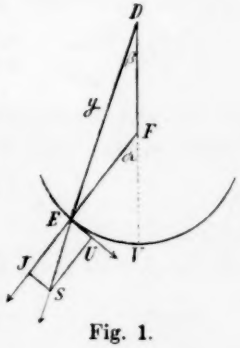


Fig. 1.

Es seien D und E die Schwerpunkte zweier durch einfache Bindung verketteter Kohlenstoffatome, F der gemeinsame Affinitätspunkt. Wenn dann ES die Grösse der zwischen den beiden Schwerpunkten stattfindenden Abstossung darstellt, so ist EU die Komponente, welche den Schwerpunkt E in der Richtung der Tangente zurückdrängt.

Es ist $$EU = ES . \sin ESU,$$

oder da $$\sphericalangle ESU = JES = DEF = \beta;$$

und nach unseren Voraussetzungen

$$ES = \frac{m . m' h.}{DE^2} = \frac{m^2 . h}{DE^2};$$

wo m und m' die Massen der beiden Tetraëder und h eine bei gleichbleibender Temperatur konstante Grösse ist, so folgt

$$EU = \frac{m^2 . h}{DE^2} \cdot \sin \beta$$

und da $DE = 2r . \cos \beta$, wo $r = DF$;

$$EU = m^2 h r . \frac{\sin \beta}{\cos^2 \beta}.$$

Dies ist die Grösse des Widerstandes, der sich im Punkte E einer ablenkenden Kraft entgegenstellt. Wir wollen der letzteren das positive, dem Widerstand das negative Vorzeichen geben.

Der Kreisbogen s ist der Weg, längs dessen jene Widerstände überwunden werden. Es ist

$$s = \frac{2\pi r . \alpha}{360} = \frac{2\pi r . 2\beta}{360}.$$

Die Arbeit, welche längs eines Wegelementes geleistet wird, ist daher

$$m^2 h r \cdot \frac{\sin \beta}{\cos^2 \beta} \cdot \Delta s = \frac{m^2 h r . 4\pi r}{360} \cdot \frac{\sin \beta}{\cos^2 \beta} \Delta \beta = H \cdot \frac{\sin \beta}{\cos^2 \beta} \cdot \Delta \beta;$$

wo H eine leichtverständliche Abkürzung ist; mithin die gesamte, dem Bogen s oder dem Winkel $y = 2\beta$ entsprechende Ablenkungsarbeit

$$L = H \cdot \int \frac{\sin \beta}{\cos^2 \beta} \cdot d\beta = H \cdot \frac{1}{\cos \beta} + C;$$

da für $\beta = 0$; auch $L = 0$, so ergiebt sich $C = -H$. Also

$$L = H\left(\frac{1}{\cos \beta} - 1\right);$$

oder da $$\sphericalangle \beta = EDF = \frac{\alpha}{2};$$ und $$\cos \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{2}},$$

$$L = H\left(\frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} - 1\right) = H\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1+\cos\alpha}} - 1\right);$$

wo H konstant oder nur mit der Temperatur veränderlich ist.

Statt des Ablenkungswinkels α empfiehlt es sich bisweilen, die Entfernung $DE = y$ als Unabhängig-Veränderliche einzuführen.

$$\cos\beta = \frac{y}{2r} = \frac{y}{k.\sqrt{2}}.$$

Also
$$L = H\left(\frac{k\sqrt{2}}{y} - 1\right).$$

Die Normalfigurationen der Polymethylene. Wie in einer früheren Mitteilung [1]) gezeigt wurde, lassen sich aus dem Satz, dass der Energieinhalt eines stabilen Systems immer ein relatives Minimum darstellt, die Konfigurationen der Polymethylene mit aller Bestimmtheit ableiten, wenn die natürliche Gleichgewichtslage zweier durch einfache Bindung miteinander verketteter Kohlenstoffatome in der oben angegebenen Weise definiert ist; und die allgemeine Voraussetzung gemacht wird, dass die Ablenkungsarbeit $f(y)$ schneller wächst, als die Entfernung y der beiden Schwerpunkte abnimmt, d. h. dass $\frac{df(y)}{dy}$ negativ, $\frac{d^2f(y)}{dy^2}$ positiv ist. Diese Voraussetzung ist hier erfüllt. Denn es ist

$$\frac{df(y)}{dy} = -\frac{2r.H}{y^2}; \qquad \frac{d^2f(y)}{dy^2} = +\frac{4r.H}{y^3}.$$

Es sind daher alle a. a. O. abgeleiteten Resultate Konsequenzen unserer Hypothese. Aus den dort angegebenen Ablenkungswinkeln α ergeben sich nach der Formel

$$L_n = H\left(\frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} - 1\right).n$$

die nachstehend verzeichneten Werte der bei der Schliessung der Ringe zu leistenden Ablenkungsarbeit L_n, oder der in den Ringen vorhandenen Spannung (des Zuwachses an potentieller Energie).

	Ablenkungswinkel	Ablenkungsarbeit
Trimethylen	49°.28′	H. 0·10100·3 = H. 0·30300
Tetramethylen	19°.28′	H. 0·01460·4 = H. 0·05840
Pentamethylen	1°.28′	H. 0·00033·5 = H. 0·00165
Hexamethylen	0°	—

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 203.

Diese bedeutenden Unterschiede in der Spannung müssen sich in den Verbrennungswärmen offenbaren, wenn nicht etwa die absoluten Werte der betreffenden Energiemengen zu gering sind, um durch unsere Hilfsmittel der Messung unterschieden werden zu können. Bezeichnet w_n die Verbrennungswärme des Polymethylenmoleküles $C_n H_{2n}$, v_n die des Paraffinmoleküles $C_n H_{2n+2}$; ferner c die Energiemenge, welche zur Sprengung einer Bindung $C—C$, und h diejenige, welche zur Sprengung einer Bindung $C—H$ nötig ist; c' die bei der Verbrennung eines Kohlenstoffatoms, h' die bei der Verbrennung eines Wasserstoffatoms freiwerdende Energiemenge, so ist

$$w_n = L_n + [n \,.\, c' + 2n \,.\, h' - n \,.\, c - 2n \,.\, h] = L_n + n\,[c' + 2h' - c - 2h].$$

Hierin kann man für den Ausdruck $[c' + 2h' - c - 2h]$ setzen $v_{n+1} - v_n$.

Denn $v_{n+1} = (n+1) \,.\, c' + (2n+4) \,.\, h' - n \,.\, c - (2n+4) \,.\, \mathrm{h}$,

$v_n = n \,.\, c' + (2n+2) \,.\, h' - (n-1) \,.\, c - (2n+2) \,.\, \mathrm{h}$

$v_{n+1} - v_n = c' + 2h' - c - 2h$

Mithin $w_n = L_n + n\,(v_{n+1} - v_n)$.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die zur Sprengung einer Bindung $C—C$ nötige Energiemenge in allen Fällen dieselbe ist, dass also

$$(v_{n+1} - v_n) = (v_n - v_{n-1}) = (v_{n-1} - v_{n-2}) = \ldots\ldots$$

In Wahrheit ändert sich aber, wie wir sehen werden, die Grösse jener Energiemenge mit der Art der Besetzung der übrigen Affinitäten des Kohlenstoffatompaares, in unserem Falle allerdings nur um sehr geringe Beträge.

Es möge in einer Kette von Atomen die gegenseitige Abstossung zweier benachbarter Atome eine solche erster Ordnung heissen, diejenige zweier durch ein Atom getrennter eine solche zweiter Ordnung, die zweier durch n Atome getrennter eine solche $(n+1)$ter Ordnung.

Wenn man nun $(v_{n+1} - v_n) = (v_n - v_{n-1}) = \ldots$. setzt, so sind nur die Abstossungen erster Ordnung berücksichtigt, diejenigen höherer Ordnung dagegen als zu gering im Vergleich zu jenen ignoriert. Zieht man sie mit in Rechnung, so ergiebt sich, dass für $n > 2$ auch in der offenen Kette $C_n H_{2n+2}$ die Schwerpunkte von der natürlichen Gleichgewichtslage, allerdings nur äusserst wenig, abweichen, indem die Abstossungen höherer Ordnung mit denen erster Ordnung kollidieren. Es wird also ein dieser Abweichung entsprechender Betrag von Energie gebunden. Die Differenz der Verbrennungswärmen von $C_n H_{2n+2}$ und $C_{(n+1)} H_{2(n+1)+2}$ wird daher nicht für alle Werte von n gleich sein,

sondern mit wachsendem n etwas abnehmen. Infolgedessen käme man der Wahrheit näher, wenn man die obige Gleichung schriebe

$$w_n = L_n + [v_{n+1} - v_1]$$

und bei Berechnung der Beträge von L_n im Tetramethylen auch die Abstossungen zweiter, und im Penta- und Hexamethylen diejenigen zweiter und dritter Ordnung berücksichtigte.

Das System $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$. Dass für den Fall $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ die Schwerpunkte der vier angelagerten Gruppen in den Ecken eines regulären Tetraëders liegen, folgt aus unserer Definition der Gleichgewichtslage. Denn zufolge letzterer muss der Schwerpunkt einer jeden Gruppe mit dem Mittelpunkt des Kohlenstoffatoms und dem gemeinsamen Affinitätspunkt in einer geraden, also in der Verlängerung der Affinitätsaxe des Kohlenstoffatoms liegen, und zwar müssen diese Verlängerungen der vier Affinitätsaxen bis zu dem Schwerpunkte der betreffenden Radikale gleich sein, da letztere gleich sind. Auch bei Berücksichtigung der Abstossungen zweiter Ordnung (d. h. in unserem Falle derjenigen, die die Schwerpunkte der vier Radikale gegeneinander ausüben), bleibt das Resultat genau dasselbe, da sich wegen der Gleichheit aller Gruppen alle Abstossungen zweiter Ordnung aufheben.

Sobald jedoch auch nur eine der vier Gruppen von den übrigen verschieden ist, wird das durch die vier Schwerpunkte bestimmte Tetraëder ein irreguläres, in erster Linie dadurch, dass die Entfernung zwischen dem Schwerpunkte jenes Radikals und dem des Kohlenstoffatoms verschieden von den übrigen entsprechenden Entfernungen ist, zugleich aber auch dadurch, dass die Abstossungen zweiter Ordnung Ablenkungen von der natürlichen Gleichgewichtslage veranlassen. Diese Ablenkungen sind aber alle sehr gering, da sie erstens mit den weit stärkeren Abstossungen erster Ordnung kollidieren, und zweitens sich gegenseitig zum grössten Teil aufheben. Die Aufstellung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für dieses System von 5 Punkten, welche dies genauer erkennen lässt, wollen wir auf eine spätere Gelegenheit versparen. Hier soll nur noch auf die durch unsere Hypothese angezeigte neue Auffassung des Durchgangs eines Lichtstrahls durch ein Medium aufmerksam gemacht werden.

Wenn nach Maxwells Theorie die Lichtschwingungen als Schwankungen gewisser elektromagnetischer Erregungszustände gedeutet werden, so legt unsere Hypothese die Folgerung nahe, dass das Kohlenstoffatom selbst ein Medium für den Lichtstrahl abgiebt. Dann ist das asymmetrische Kohlenstoffatom ein Medium, in welchem vollständige Asymmetrie

in der Verteilung der elektromagnetischen Zustände herrscht. Eine solche Asymmetrie wird erfahrungsgemäss nur dann hervorgerufen, wenn vier verschiedene Radikale an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind.

Wenn daher geltend gemacht worden ist, dass im Benzolmolekül die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen müssten, weil bei jeder anderen Lagerung die optische Aktivität gewisser Derivate als notwendige Folge erscheine, so ist diese Begründung von unserem Standpunkte aus nicht stichhaltig. Nicht die Enantiomorphie des Moleküles, sondern die Enantiomorphie des Bildes, welches die Zustände der Solenoide innerhalb irgend eines der Tetraëder gewähren, ist das Kriterium der optischen Aktivität.

An dieser Stelle sei auch darauf aufmerksam gemacht, dass unsere Hypothese einen Zusammenhang zwischen Lichtwirkung und chemischen Vorgängen und die Möglichkeit einer Umsetzung beider ineinander in bestimmtester Weise erkennen lässt.

Das System $(R_1 R_2 R_3) C — C' (R_4 R_5 R_6)$. Es kommen hier Abstossungen erster, zweiter und dritter Ordnung in Betracht. Die Abstossungen erster Ordnung $(CC', R_1 C, R_2 C, R_3 C, R_4 C', R_5 C', R_6 C')$ bewirken, dass die Axen je zweier miteinander verbundener Affinitäten in einer Geraden liegen, so dass die beiden Kohlenstoffatome C und C' um diese Gerade als gemeinsame Axe in gleicher oder entgegengesetzter Richtung drehbar sind, und die Schwerpunkte der sechs Radikale in die Verlängerung der übrigen Affinitätsaxen der beiden Kohlenstoffatome fallen. Die Wirkung der Abstossungen zweiter Ordnung $(R_1 C', R_2 C', R_3 C', R_4 C, R_5 C, R_6 C)$ besteht in Ablenkungen von der natürlichen Gleichgewichtslage, also auch in einer Neigung der beiden Tetraëder gegeneinander. Da aber alle diese Ablenkungen, wie bereits oben erwähnt, äusserst gering sind, können wir dieselben ohne zu grossen Fehler vernachlässigen. Die Wirkungen der Abstossungen dritter Ordnung $(R_1 R_4, R_2 R_4, R_3 R_4, R_1 R_5, R_2 R_5, R_3 R_5, R_1 R_6, R_2 R_6, R_3 R_6)$ sind doppelter Art. Man kann jede dieser Kräfte in zwei Komponenten zerlegen, deren eine ebenfalls nur Ablenkungen der beiden beteiligten Radikale von der Gleichgewichtslage zur Folge hat, die aus analogen Gründen wie im vorigen Falle ignoriert werden können, während die andere Komponente eine Drehung eines der beiden Tetraëder um die gemeinsame Axe bewirkt, bis alle neun Drehmomente im Gleichgewicht sind.

Es sei E der Schwerpunkt eines mit dem einen Tetraëder verbundenen Radikals, D der Schwerpunkt eines mit dem zweiten Tetra-

eder verbundenen Radikals. Dieselben beschreiben bei der Drehung der beiden Tetraëder Kreise, durch deren Mittelpunkte A und B die gemeinsame Drehungsaxe senkrecht hindurchgeht. Wir wollen nun der Einfachheit wegen annehmen, dass für jedes der sechs Radikale die Entfernung des Schwerpunkts von dem des Kohlenstoffatoms, mit welchem sie verbunden sind, die gleiche sei. Dann sind die Radien EA und FB gleich. Die durch die Abstossungen von E und D ausgeübte drehende Wirkung wird dargestellt durch die in der Richtung GE wirkende Komponente, welche k heissen möge. Bezeichnen wir die in den Richtungen EC und ED wirkenden Kräfte mit k_{EC} und k_{ED}, und fällen die Lote EF und DC, so ist

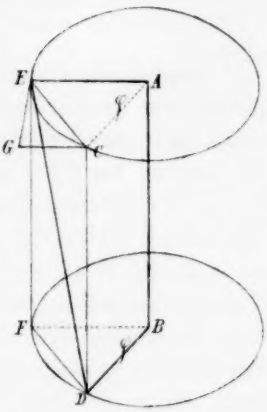


Fig. 2.

$$k = k_{EC} . \sin ECG$$

$$= k_{EC} . \sin CEA = k_{EC} . \sin\left(\frac{180 - \zeta}{2}\right),$$

$$k_{EC} = k_{ED} . \sin EDC = k_{ED} . \frac{EC}{ED}.$$

Nun ist $$EC = 2\,EA . \sin\left(\frac{\zeta}{2}\right),\quad ED^2 = EC^2 + CD^2,$$

und wenn $EA = r$, $CD = e$, also $ED^2 = 4\,r^2 . \sin^2\left(\frac{\zeta}{2}\right) + e^2$

gesetzt wird, so ist

$$\frac{EC}{ED} = \frac{2\,r . \sin\left(\frac{\zeta}{2}\right)}{\sqrt{4\,r^2 \sin^2\left(\frac{\zeta}{2}\right) + e^2}},$$

$$k_{ED} = \frac{k . m . m'}{ED^2},$$

wo m und m' die Massen der bei E und D befindlichen Radikale sind.

Mithin $$k_{EC} = \frac{2\,hr . m . m' . \sin\left(\frac{\zeta}{2}\right)}{\left(4\,r^2 \sin^2\left(\frac{\zeta}{2}\right) + e^2\right)^{\frac{3}{2}}},$$

$$k = k_{EC} . \sin\left(90 - \frac{\zeta}{2}\right) = k_{EC} . \cos\left(\frac{\zeta}{2}\right) = \frac{2\,hr . m . m' . \sin\left(\frac{\zeta}{2}\right) . \cos\left(\frac{\zeta}{2}\right)}{\left(4\,r^2 \sin^2\left(\frac{\zeta}{2}\right) + e^2\right)^{\frac{3}{2}}}$$

oder da $2\sin\left(\frac{\zeta}{2}\right).\cos\left(\frac{\zeta}{2}\right)=\sin\zeta$ und $2\sin^2\left(\frac{\zeta}{2}\right)=1-\cos\zeta$,

$$k=\frac{hr.\sin\zeta.m.m'}{\left(e^2+2r^2-2r^2\cos\zeta\right)^{\frac{3}{2}}}=\frac{a.\sin\zeta}{\left(b-c.\cos\zeta\right)^{\frac{3}{2}}}.m.m'.$$

Gemäss den angegebenen Voraussetzungen liegen auch die Schwerpunkte des zweiten und dritten mit dem oberen Tetraëder verbundenen Radikals in der Peripherie des nämlichen Kreises um A, und zwar der des zweiten um 120° weiter als der des ersten, und der des dritten um 120° weiter als der des zweiten. Entsprechendes gilt von den Gruppen des unteren Tetraëders.

Um daher die durch die Abstossung zweier beliebiger unter diesen Gruppen ausgeübte drehende Wirkung zu finden, hat man nur statt ζ den betreffenden Winkel $(\zeta+120)^0$ oder $(\zeta+240)^0$ und die betreffenden Massen m einzusetzen. Die Gesamtwirkung T wird daher dargestellt durch die Summe von 9 Drehmomenten, die sich zufolge unser vereinfachenden Voraussetzung zu drei Gliedern zusammenziehen lassen:

$$\begin{aligned}T=&\frac{a.\sin\zeta}{\left(b-c.\cos\zeta\right)^{\frac{3}{2}}}.(m_1m_4+m_2m_5+m_3m_6)\\&+\frac{a.\sin(\zeta+120)}{\left(b-c.\cos(\zeta+120)\right)^{\frac{3}{2}}}.(m_1m_5+m_2m_6+m_3m_4)\\&+\frac{a.\sin(\zeta+240)}{\left(b-c.\cos(\zeta+240)\right)^{\frac{3}{2}}}.(m_1m_6+m_2m_4+m_3m_5)\end{aligned}$$

oder in leicht verständlicher Abkürzung:

$$T=p.\varphi(\zeta)+q.\varphi(\zeta+120)+r.\varphi(\zeta+240).$$

Hierin sind m_1, m_2, m_3 die drei an das eine, m_4, m_5, m_6 die drei an das andere Tetraëder gebundenen Massen. Figur 3 und 4 stellen die zu Grunde gelegten Anordnungen dar, von denen die eine in die andere durch Umkehrung des Moleküles im Raume übergeht. Die nachstehenden Festsetzungen sind so getroffen, dass es gleichgültig bleibt, von welcher der beiden Figuren man ausgeht.

Die Indices sind so gewählt, dass sie in beiden Kreisen in gleicher Richtung fortschreiten. Die Drehung in der Richtung der fortschreitenden Indices soll immer als die positive bezeichnet werden. Das System durchläuft alle möglichen Konfigurationen, wenn der Radius m_4B einen Kreis beschreibt, während m_1A feststeht. Als Anfangsstellung ($\zeta=0$) des drehbaren Radius m_4B soll die in Figur 3 und 4 angedeutete gelten, bei der m_4m_1 parallel der Umdrehungsaxe AB ist.

Dann ist die Konfiguration eines gegebenen Systems vollständig bestimmt, wenn der Drehungswinkel ζ angegeben wird. $a = hr$ ist konstant oder nur von der Temperatur abhängig, b und c sind konstante Grössen.

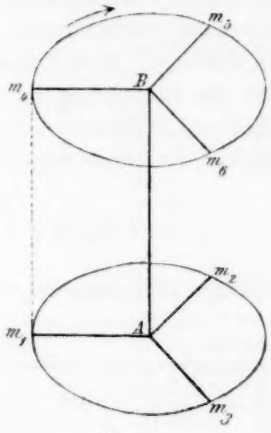


Fig. 3.

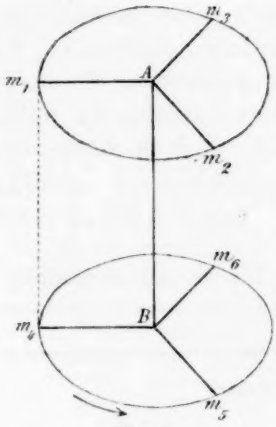


Fig. 4.

Ist für einen bestimmten Wert von ζ, welcher mit δ bezeichnet werden möge, die Summe $T = 0$, so ist das System im Gleichgewicht, und zwar ist das Gleichgewicht ein stabiles, wenn

$$\text{für } \zeta < \delta \; T > 0, \text{ für } \zeta > \delta \; T < 0,$$

ein labiles, wenn

$$\text{für } \zeta < \delta \; T < 0, \text{ für } \zeta > \delta \; T > 0.$$

Da der Ausdruck für T eine stetige Funktion ist, so ergiebt sich, dass zwischen zwei Übergängen von positiven Werten zu negativen immer ein solcher von negativen zu positiven liegen muss und umgekehrt, dass also die Anzahl der Fälle von stabilem und labilem Gleichgewicht die gleiche sein muss. Die Fälle von stabilem Gleichgewicht sind aber die Normalkonfigurationen. Ist daher n die Anzahl der reellen Wurzeln der Gleichung $T = 0$, so ist $\frac{n}{2}$ die Anzahl der Normalkonfigurationen.

Es soll demnächst versucht werden, wenigstens für gewisse Gruppen von Spezialfällen die Zahl n festzustellen. Einige zur vorläufigen Orientierung unternommene Berechnungen von T und von δ machen es schon jetzt wahrscheinlich, dass unsere Formel für jedes System immer nur eine Normalkonfiguration liefert, sodass die Zahl der Isomeren dieselbe bleibt, wie sie von van't Hoff unter Voraussetzung freier Drehbarkeit

abgeleitet ist[1]). Nachstehend sind einige der erwähnten Berechnungen zusammengestellt. Die Werte von δ sind durch successive Einschliessung in engere Grenzen erhalten worden. Für b und c wurden die Werte $6{\cdot}04332\,k^2$ und $0{\cdot}75\,k^2$ eingesetzt, auf Grund folgenden Gesichtspunktes: Es war vorausgesetzt, dass die Entfernung zwischen dem Schwerpunkt eines jeden Radikals von dem des damit verbundenen Kohlenstoffatoms immer dieselbe sei. Wir können daher alle diese Entfernungen der einen gleichsetzen, die uns bekannt ist, der Entfernung der Schwerpunkte zweier miteinander verbundenen Kohlenstoffatome ($e = k.\sqrt{\frac{3}{2}} = k.1{\cdot}22474$; wo k die Länge der Tetraëderkante). Dann ergiebt sich

$$c = 2r^2 \qquad = 0{\cdot}75\,k^2;$$
$$b = e^2 + 2r^2 = 5{\cdot}29332k^2 + 0{\cdot}75\,k^2 = 6{\cdot}04332\,k^2;$$

Die Normalkonfigurationen der methylierten Bernsteinsäuren.

Säure			Typus	δ
Bernsteinsäure			$\frac{XHH}{XHH} = \frac{XHH}{XHH}$[2])	180°
Methylbernsteinsäure		+	$\frac{XHH}{XRH} = \frac{XHR}{XHH}$	180 + 22 = 202
		−	$\frac{XHH}{XHR} = \frac{XRH}{XHH}$	180 − 22 = 158
Dimethylbernsteinsäure	unsymm.		$\frac{XHH}{XRR} = \frac{XRR}{XHH}$	180
	symm. para	+	$\frac{XHR}{XRH} = \frac{XHR}{XRH}$	180 + 40 = 220
		−	$\frac{XRH}{XHR} = \frac{XRH}{XHR}$	180 − 40 = 140
	symm. anti		$\frac{XRH}{XRH} = \frac{XHR}{XHR}$	180
Trimethylbernsteinsäure		+	$\frac{XHR}{XRR} = \frac{XRR}{XRH}$	180 + 21 = 201
		−	$\frac{XRH}{XRR} = \frac{XRR}{XHR}$	180 − 21 = 159
Tetramethylbernsteinsäure			$\frac{XRR}{XRR} = \frac{XRR}{XRR}$	180

[1]) In den späteren Auflagen seiner Schrift hat übrigens van't Hoff bereits die Annahme freier Drehbarkeit durch die Annahme der Existenz einer (und zwar nur einer) stabilen Gleichgewichtslage ersetzt.

[2]) $X = CO_2H$; $R = CH_3$; um Missverständnisse möglichst auszuschliessen, ist überall als zweites Schema das hinzugefügt, welches durch Umkehrung des Moleküls im Raume erhalten wird.

Normalkonfigurationen von Disubstitutionsprodukten der Bernsteinsäure.

R	Säure	Werte von δ für den Typus: $\frac{XHR}{XRH}$	$\frac{XRH}{XHR}$	$\frac{XRH}{XRH}$
$H = 1$	Bernsteinsäure	180°	180°	180°
$CH_3 = 15$	Dimethylbernsteinsäure	180 + 40	180 — 40	180
$NH_2 = 16$	Diamido „	180 + 43	180 — 43	180
$OH = 17$	Dioxy „	180 + 45	180 — 45	180
$C_2H_5 = 29$	Diäthyl „	180 + 75	180 — 75	180
$C_3H_7 = 43$	Dipropyl „	180 + 114	180 — 114	180
$C_6H_5 = 77$	Diphenyl „	180 + 172	180 — 172	180
$Br = 80$	Dibrom „	180 + 174	180 — 174	180
$NC_6H_6 = 92$	Dianilidobernsteinsäure	180 — 178	180 + 178	180

Einige Werte von T in $\frac{CO_2H,\ H,\ CH_3}{CO_2H,\ CH_3,\ H}$.

ζ	T	ζ	T
0°	— 55·18 a	180°	+ 66·48 a
30	+ 0·17 a	210	+ 19·03 a
60	+ 45·18 a	240	— 37·50 a
90	+ 75·32 a	270	— 86·70 a
120	+ 92·68 a	300	— 111·66 a
150	+ 92·05 a	330	— 92·82 a

Die oben zusammengestellten Werte sind natürlich nur als rohe Annäherungen an die Wahrheit zu betrachten, da sie nur so weit gelten, als man berechtigt ist, die Massen der Radikale durch homogene Kugeln zu ersetzen und die Entfernungen der Schwerpunkte dieser Kugeln von dem des Kohlenstoffatoms, zu welchem sie gehören, gleich zu setzen. Daher wird der Fehler im allgemeinen ein grösserer sein, wenn das Radikal eine längere Kette darstellt, als wenn es aus nur wenigen oder auch aus einem einzigen Atom besteht.

Sollten sich jene Konfigurationen unter Berücksichtigung der erwähnten Punkte mit den Thatsachen verträglich erweisen, so wäre damit gesagt (vgl. Seite 193), dass die Konfigurationen in erster Linie durch die intramolekulare Massenwirkung bestimmt werden, dagegen nur in untergeordnetem Masse durch die Solenoidwirkungen (somit die chemische Natur der Radikale), welche sich hauptsächlich in der Art der Verkettung der Atome durch die Affinitätspunkte, sowie in der Affinitätsgrösse äussern.

Durch die Angabe des Wertes von δ ist zugleich der Ort des dritten bestimmenden Punktes (siehe S. 191) für den Fall der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome gegeben. Auch die beiden Tetraëder

dürfen schon ohne die angelagerten Radikale streng genommen nicht als frei drehbar um die gemeinsame Axe, d. h. als im indifferenten Gleichgewicht befindlich betrachtet werden. Das Kohlenstoffatompaar würde sich vielmehr vermöge der im Tetraëder gegebenen Verteilung der Massen in dieselbe stabile Gleichgewichtslage stellen, wie im Äthanmolekül (d. h. $\delta = 60^0 = 180^0 = 300^0$). Die Annahme freier Drehbarkeit würde also eine naheliegende Vereinfachung der allgemeinen Aufgabe bedeuten, nämlich eine Behandlung des Tetraëders oder der Gruppe CH_3 als Kugel, und somit einen Verzicht auf die Ermittelung des dritten bestimmenden Punktes.

Wir sind nunmehr im Besitze der notwendigen und hinreichenden Bedingungen des stabilen Gleichgewichts für den Fall eines einfach gebundenen Kohlenstoffatompaares:

1. Es muss ein Eckpunkt des einen Tetraëders mit einem solchen des andern zusammenfallen. (Ortsangabe des ersten bestimmenden Punktes.)
2. Die beiden Tetraëdermittelpunkte müssen mit dem gemeinsamen Eckpunkt in einer Geraden liegen. (Ortsangabe des zweiten bestimmenden Punktes.)
3. Jeder beliebige der sechs Eckpunkte, welche nicht zur Verkettung der beiden Kohlenstoffatome dienen, muss der Bedingung $\delta = 60 = 180 = 300$ genügen, wenn diese sechs Eckpunkte unbesetzt oder durch gleiche Gruppen besetzt sind. (Ortsangabe des dritten bestimmenden Punktes.)

Bei sechs beliebigen Gruppen erleidet die Bedingung 2. eine geringe, bereits (S. 198) besprochene Modifikation, und die Bedingung 3. lautet:

Für einen beliebigen der sechs Eckpunkte muss in der Gleichung

$$T = p.\varphi(\zeta) + q.\varphi(\zeta + 120) + r.\varphi(\zeta + 240);$$

$$T > 0 \text{ für } \zeta < \delta;\ T = 0 \text{ für } \zeta = \delta;\ T < 0 \text{ für } \zeta > \delta$$

sein, oder was dasselbe ist, es muss für $\zeta = \delta$ sein:

$$T = 0 \text{ und } \frac{dT}{d\zeta} < 0.$$

Drehungsarbeit (Arbeitsleistung bei Bewegung des dritten bestimmenden Punktes). Wenn das System $(R_1 R_2 R_3)C—C'(R_4 R_5 R_6)$ durch Drehung des einen Kohlenstoffatoms um die mit dem andern gemeinsame Axe aus seiner Ruhelage gebracht werden soll, so müssen dabei Widerstände überwunden werden, über deren Grösse uns der Ausdruck für T belehrt.

Es ist

$$T = p.\varphi(\zeta) + q.\varphi(\zeta+120) + r.\varphi(\zeta+240);$$

also die längs des Wegelementes Δs zur Überwindung dieser Widerstände T zu leistende Arbeit

$$\Delta L = -\left[p.\varphi(\zeta) + q.\varphi(\zeta+120) + r.\varphi(\zeta+240)\right].\Delta s;$$

mithin, da der Weg $s = \frac{2\pi r}{360}.\zeta$;

$$L = -\frac{2\pi r}{360}\left(p.\int\varphi(\zeta).\Delta\zeta + q.\int\varphi(\zeta+120).\Delta\zeta + r.\int\varphi(\zeta+240).\Delta\zeta\right).$$

Wenn wir nun annehmen dürfen, dass in den γ-Laktonen und im Bernsteinsäureanhydrid die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, so ist bei der Anhydridbildung (Laktonbildung) eine Drehung erforderlich, bis $\zeta = 0^0 = 360^0$.

Wenn δ der Wert ist, den der Winkel ζ in der Normalfiguration irgend einer Bernsteinsäure (oder γ-Oxybuttersäure) besitzt, so ist die bei der Anhydridbildung zu leistende Drehungsarbeit

$$L = -\frac{2\pi r}{360}\left(p.\int_\delta^{360}\varphi(\zeta).\Delta\zeta + q.\int_\delta^{360}\varphi(\zeta+120).\Delta\zeta + r\int_\delta^{360}\varphi(\zeta+240).\Delta\zeta\right).$$

Besonders einfache Beziehungen ergeben sich, wenn $m_4 = m_1$; $m_5 = m_2$; $m_6 = m_3$; wie in $\frac{XR_1R_2}{XR_1R_2}$, also auch in $\frac{XRR}{XRR}$. Dann ist immer:

$$\delta = 180;\ \varphi(\delta+120) = -\varphi(\delta+240);\ q = r;$$

infolgedessen

$$q\int_\delta^{360}\varphi(\zeta+120).\Delta\zeta + r\int_\delta^{360}\varphi(\zeta+240).\Delta\zeta = 0;$$

mithin

$$L = \frac{-2\pi r}{360}.p\int_{180}^{360}\varphi(\zeta).\Delta\zeta = p.K;$$

wo K eine Konstante und $p = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2$.

Also für die Säuren vom Typus $\frac{CO_2H,\ R,\ H}{CO_2H,\ R,\ H}$:

$$L = (2026 + m^2).K;$$

und für die Säuren vom Typus $\frac{CO_2H,\ R,\ R}{CO_2H,\ R,\ R}$:

$$L = (2025 + 2m^2) \,.\, K;$$

wo m die Masse (= Atomgewichtssumme) des Radikals R ist.

Falls die durch L dargestellten Energiebeträge sich nicht wegen ihrer Kleinheit unseren Messungen entziehen, müssten sie in den Verbrennungswärmen sich geltend machen.

So wie es hier für die Verbrennungswärme angedeutet ist, laden nun diese Konfigurationszahlen auch zum Vergleich mit den übrigen physikalischen Konstanten (Drehungsvermögen, elektrisches Leitvermögen Schmelzpunkt, Siedepunkt u. a.) ein. Während die Atom- und Molekulargewichte die relative Grösse der Massen darstellen, ist in den Konfigurationszahlen δ die Verteilung der Massen im Moleküle zum Ausdruck gebracht.

Doppelte Bindung. Die natürliche Gleichgewichtslage ist wie bei der einfachen Bindung diejenige, bei welcher die Entfernung der beiden Schwerpunkte die grösste ist $\left(e = k\sqrt{\tfrac{1}{2}}\right)$. Für die Ablenkungsarbeit gilt dasselbe Gesetz wie bei der einfachen Bindung:

$$L = H\left(\frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} - 1\right).$$

Nur hat die Grösse H einen anderen Wert.

Das System $(R_1\ R_2)\,C : C\,(R_3\ R_4)$. Die vier Affinitätspunkte, an welche die Gruppen $R_1\ R_2\ R_3\ R_4$ gebunden sind, liegen in einer Ebene. Sie sind in Figur 5 mit $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$ bezeichnet. Der geometrische Ort derselben ist bei jeder beliebigen Lage der beiden Tetraëder die Peripherie eines Kreises, dessen Radius $A_1 P$ ist. Wenn nur die Abstossungen erster Ordnung berücksichtigt werden, so ergiebt sich, dass die vier Schwerpunkte $R_1\ R_2\ R_3\ R_4$ in die Verlängerung der Radien $A_1 P$; $A_2 P$; $A_3 P$; $A_4 P$ fallen, also ebenfalls in einer Ebene liegen. Zieht man jedoch die Abstossungen zweiter und dritter Ordnung in Betracht, so erkennt man, dass die Schwerpunkte unter gewissen Bedingungen aus der Ebene heraustreten. Allerdings sind diese Abweichungen im allgemeinen nur sehr gering. Während nun nach der bisherigen Auffassung mit einem solchen Heraustreten der Schwerpunkte aus der Ebene optische Aktivität verbunden sein müsste, so-

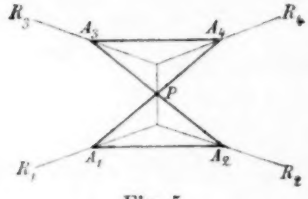


Fig. 5.

bald das durch diese vier Punkte bestimmte Tetraëder keine Symmetrieebene besitzt, so erscheint vom Standpunkte unserer Hypothese aus nicht die Enantiomorphie dieses Tetraëders, sondern die Enantiomorphie des Bildes, welches die elektromagnetischen Zustände innerhalb eines der beiden Kohlenstoffatome gewähren, als notwendige und hinreichende Bedingung optischer Aktivität. Ob diese in unserem Falle eintreten kann, lassen wir dahingestellt. Als erfahrungsgemäss verbürgte Ursache dieser Enantiomorphie des tetraëdrischen Mediums ist bis jetzt nur die Anlagerung vier verschiedener Radikale an ein und dasselbe Kohlenstoffatom anzusehen.

Dreifache Bindung. Bei der dreifachen Bindung können Veränderungen der gegenseitigen Lage nur unter Änderung der Bindungsweise stattfinden. Die beiden Schwerpunkte zweier Tetraëder befinden sich bei dreifacher Bindung in der grössten Nähe, die überhaupt mögist $\left(e = k\sqrt{\frac{1}{6}}\right)$.

Die Entfernungen der beiden Tetraëderschwerpunkte bei einfacher, doppelter und dreifacher Bindung verhalten sich also wie

$$\sqrt{9} : \sqrt{3} : \sqrt{1}.$$

Wenn man daher die Tetraëder ohne zu grossen Fehler durch eingeschriebene, homogene Kugeln von gleicher Masse ersetzen darf, so verhalten sich die Abstossungen wie

$$\frac{1}{9} : \frac{1}{3} : \frac{1}{1}.$$

Im Acetylen wäre demnach die Abstossung neunmal so gross und im Äthylen dreimal so gross als im Äthan.

Affinitätsaxen. Die Linie, welche von den Eckpunkten des Tetraëders aus durch den Mittelpunkt geht, hat eine solche Lage, dass der Raum des Tetraëders symmetrisch um dieselbe verteilt ist. Man könnte Linien von gleicher Eigenschaft in irgend einem Polyëder die Symmetrielinien desselben nennen. Aus unserer Voraussetzung, dass in symmetrischen Richtungen die Verteilung der Agentien eine gleiche ist, folgt daher, dass, wenn Einwirkungen von aussen nicht stattfinden, die in jener Linie befindlichen Solenoide sich so einstellen werden, als ob die Solenoide ausserhalb derselben nicht vorhanden wären. Wahrscheinlich werden sie also eine solche Lage einnehmen, dass die Kreisflächen senkrecht auf jener Symmetrielinie stehen. Dasselbe ist der Fall, wenn zwei durch einfache Bindung verkettete Tetraëder sich in ihrer natürlichen Gleichgewichtslage befinden, da sich hier wiederum die Wirkungen der

umgebenden Solenoide infolge der symmetrischen Verteilung aufheben. Wir haben daher diese Symmetrielinien des regulären Tetraëders als die Affinitätsaxen des Kohlenstoffatoms bezeichnet. Sie tragen den Charakter eines geradlinigen Elektromagneten, dessen einer Pol der Affinitätspunkt ist. Infolge dessen erhält man bei vielen Anwendungen schon ein hinreichend getreues Abbild der thatsächlichen Verhältnisse, wenn man im Tetraëder nur jene vier Affinitätsaxen mit Solenoiden besetzt denkt.

Eine ähnliche Rolle, wie bei einfacher Bindung jener Symmetrielinien, spielen bei der linearen Bindung die Symmetrieebenen. Die beiden Ebenen, die durch die gemeinsame Kante und je einen der beiden Schwerpunkte bestimmt sind, fallen in der natürlichen Gleichgewichtslage in eine zusammen. Innerhalb dieser gemeinsamen Symmetrieebene werden sich wiederum die Solenoide so einstellen, als ob alle Solenoide ausserhalb derselben nicht vorhanden wären.

Die Polarität der Elemente. Wenn bei der Elektrolyse von Salzen Elemente als solche abgeschieden werden, so treten die einen immer am negativen, die andern immer am positiven Pole auf. Man hat die Elemente der ersteren Art als positiv, die der anderen als negativ bezeichnet. Dabei stellt sich heraus, dass die verschiedenen positiven Elemente verschieden leicht irgend ein gegebenes positives Element aus seiner Verbindung mit einem negativen zu verdrängen vermögen. Das entsprechende gilt von den negativen Elementen. Indem man nun ein Element, welches die ebengenannte Eigenschaft in höherem Grade besitzt, als ein anderes, als das stärker positive oder negative bezeichnet, kann man alle Elemente nach dem Grade dieser Eigenschaft in eine Reihe ordnen. Zwei beliebige Glieder dieser Reihe gehen dann um so leichter eine wechselseitige Verbindung ein, je weiter sie in der Reihe voneinander entfernt sind.

Wir wollen diese Eigenschaft der Elemente, einen positiven oder negativen Charakter zu haben, kurz als ihre Polarität bezeichnen. Es handelt sich nun um eine Deutung dieses Dualismus, die zugleich die Möglichkeit einer gradweisen Verschiedenheit der Eigenschaft erkennen lässt. Ein solcher Dualismus ist zufolge unserer Hypothese dadurch gegeben, dass die Affinitätspunkte, wie oben bereits ausgeführt, entweder den Charakter eines positiven, oder den eines negativen Magnetpols haben.

Wenn also eine einfache Bindung zweier Atome zustandekommen soll, d. h. wenn ein Affinitätspunkt eines Atoms mit dem eines anderen in stabiler Berührung bleiben soll, müssen die Stromkreise in der Nähe

der beiden Affinitätspunkte entweder bereits von Anfang an so gerichtet sein oder infolge der bei der Annäherung stattfindenden Induktionswirkung sich so richten, dass die Affinitätspunkte den Charakter entgegengesetzter Pole annehmen. Wenn daher beide Affinitätspunkte positive oder beide negative Pole sind, so bedeutet das Zustandekommen einer Bindung, dass die bei der Annäherung der beiden Affinitätspunkte neu auftretenden richtenden Wirkungen die Oberhand gewinnen über die Kräfte, welche die Solenoide in ihrer bisherigen Lage festhielten, und dass die nunmehr vorhandenen Anziehungen auch der Abstossung der Massenpunkte standzuhalten vermögen. Man erkennt also, dass selbst für zwei gleich berechtigte Affinitätspunkte zweier gleicher Atome die Möglichkeit gegenseitiger Bindung besteht. Dagegen ist zufolge unserer Hypothese eine gegenseitige Bindung zweier Affinitäten eines und desselben Kohlenstoffatoms ausgeschlossen.

Für ein beliebiges System von Solenoiden muss die Stärke der in irgend einer Richtung geäusserten magnetischen Wirkung, also auch die Ablenkbarkeit der einzelnen Solenoide von der Anzahl und der Anordnung derselben abhängen. Wären z. B. in den Atomen nur die Symmetrielinien mit Solenoiden besetzt, so könnte man sofort aussagen, dass mit der Länge dieser Linien die Stärke der Polarität der betreffenden Elemente wachsen muss. Denn je länger eine solche geradlinige Reihe von Solenoiden ist, um so schwerer ist es, irgend ein Glied dieser Reihe aus seiner Lage zu bringen, da die Gesamtheit der übrigen Glieder einen Magneten vertritt, dessen richtende Kraft mit der Länge jener Reihe wächst. Handelt es sich darum, eine gegebene Anzahl von Solenoiden so anzuordnen, dass sie irgend einen polyëdrischen Raum möglichst gleichmässig erfüllen, so kann man wenigstens soviel sagen, dass im allgemeinen sich unter im übrigen gleichen Umständen eine um so stärkere Polarität ergeben wird, je mehr eine Dimension des Polyëders auf Kosten der übrigen Dimensionen vergrössert wird.

Die Gesamtheit der Lagen der Solenoide und die grössere oder geringere Stabilität derselben bestimmen also die Polarität eines Elementes und den Grad derselben. Nehmen wir in allen Solenoiden gleiche Stromstärke an, so wird die Polarität einzig und allein durch das Verteilungsgesetz der Solenoidmittelpunkte bestimmt. Damit wird aber ein gewisser Zusammenhang zwischen der Gestalt, also auch der Wertigkeit der Atome und dem Grade der Polarität wahrscheinlich gemacht. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es daher bemerkenswert, dass die einwertigen Elemente (positive wie negative) durch stärkste Polarität ausgezeichnet sind, und dass die vierwertigen Elemente die indifferentesten

sind. Elemente mit mehr als vier gleichberechtigten Affinitäten sind nicht bekannt.

Die Polarität der Radikale. Wie aus zahlreichen Einzelerfahrungen bekannt ist, wird die Polarität eines Radikals bedingt durch diejenige der ihm einverleibten Elemente, oder mit anderen Worten: die Möglichkeit, eine Affinität durch ein positives oder negatives Element zu sättigen, wird beeinflusst durch die Art der Besetzung der übrigen Affinitäten desselben Atoms. Diese gegenseitige Abhängigkeit der Affinitäten, die nicht nur beim Kohlenstoffatom, sondern bei jedem mehrwertigen Element sich kundgiebt (es sei nur an die verschiedene Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms in KOH und $ClOH$ erinnert), ist ebenfalls eine Konsequenz unserer Hypothese.

Denken wir uns einem System von gleichen Magneten von beistehender Anordnung bei a einen negativen Pol eines hinreichend starken Magneten genähert, so würden alle Magneten des Systems so gerichtet

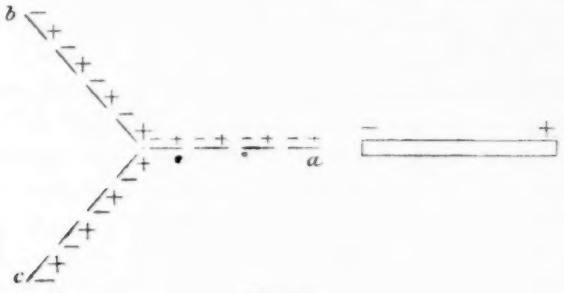


Fig. 6.

werden, wie es die den Polen beigegebene Bezeichnung andeutet. Bei b oder c würde daher der negative Pol eines angenäherten schwachen Magneten abgestossen, ein positiver Pol dagegen angezogen werden. Ist jedoch der bei b oder c genäherte negative Pol stark genug, so wird trotzdem bei b eine Anziehung statt der Abstossung eintreten, d. h. die b zunächst liegenden Magneten gedreht werden. Sind also jene hinzugebrachten Magnetpole beide negativ, so wird der äusserste Magnet bei c um so mehr den negativen Pol nach aussen zu kehren suchen, also positive Pole anziehen.

Ganz ähnliche Überlegungen gelten, wenn ein System vorliegt, in welchem die Magnete vier gerade von dem Mittelpunkt eines regulären Tetraëders nach den Ecken desselben gerichtete Linien bilden, also ein System, welches nach dem oben gesagten ein angenähertes Abbild des Kohlenstoffatoms darstellen würde. Werden dann z. B. an drei Ecken

starke negative Pole genähert, so kehrt der äusserste Magnet der vierten Ecke den negativen Pol nach aussen. Ein genäherter negativer Pol würde sich daher nur sehr schwach (unter Umkehrung der nächstliegenden kleinen Magnete) festhalten können. Wenn daher Wahl besteht, so wird ein positiver Pol vor einem negativen den Vorzug erhalten. Gleiche Vorgänge finden nun natürlich in jedem Elementaratom statt. Man sieht ein, dass sich derartige Wirkungen, wenn auch mit zunehmender Entfernung schwächer werdend, von Atom zu Atom durch die Reihen der Solenoide fortpflanzen, so dass die Polarität eines Radikals aus der Gesamtwirkung aller in demselben verketteten Atome resultiert.

Dissociation. Unsere Hypothese lässt es vorläufig unentschieden, ob die Massenabstossung von der Temperatur abhängt, oder ob die Intensität der Solenoidströme mit der Temperatur sich ändert oder beide. Da nun unsere gesamten in diesem Gebiete vorliegenden Erfahrungen zu dem Ergebnis führen, dass es für jede Bindung eine gewisse Temperatur giebt, oberhalb welcher sie nicht mehr bestehen kann, so ist hierdurch eine gewisse Vorschrift über das Verhältnis der Wachstumsgesetze (d. h. der Differentialquotienten) der beiden Funktionen gegeben, welche die Abhängigkeit der beiden Wirkungen von der Temperatur darstellen.

Einatomige Moleküle. Dass es gerade Elemente von sehr hohem Atomgewicht ($Cd = 112$; $Hg = 200$) sind, welche bei ihren verhältnismässig niedrig liegenden Siedepunkten schon vollständige Dissociation zeigen, steht im Einklang mit unserer Hypothese, da die intramolekulare Abstossung nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Grösse und Verteilung der Massen abhängt.

Dissociation der Elektrolyte. Wenn man zu dem Ergebnis gelangt ist, dass mit der Stärke der Polarität auch die Dissociierbarkeit wächst, so deutet dies gemäss unserer Hypothese auf einen gewissen einfachen Zusammenhang zwischen dem Verteilungsgesetz der Solenoide und der Massenpunkte. Denn die Polarität hängt von der Zahl und Verteilung der ersteren, die Dissociierbarkeit von der Zahl und Verteilung beider ab. Im Hinblick darauf, dass wir es mit einer allgemeinen Eigenschaft der Materie zu thun haben, wäre insbesondere die Annahme der Identität beider Verteilungsgesetze auf ihre Zulässigkeit zu prüfen.

Als Führer müssen hierbei Ostwalds Dissociationskonstanten dienen, deren fundamentale Bedeutung vom Gesichtspunkte unserer Hypothese aus sofort erhellt, wenn wir uns erinnern, dass wir im Laufe der Untersuchung in jenen beiden Verteilungsgesetzen die letzte Ursache aller Eigenschaften eines Atoms erkannten.

Ungleichwertige Affinitäten. Sind an gleichberechtigte Affinitäten eines Atoms nur einerlei Atome einfach gebunden, so ist zu erwarten, dass alle diese Bindungen bei derselben Temperatur gelöst werden. So beweist der in der Hitze eintretende Zerfall des Salmiaks NH_4Cl in NH_3 und HCl, dass das vierte Wasserstoffatom an eine Affinität gebunden ist, die mit den drei ersten nicht gleichberechtigt ist. Zufolge unserer Hypothese bedeutet aber eine Verschiedenheit der Affinitäten eine verschiedene Lage der betreffenden Affinitätspunkte zum ganzen. Es wird sich also die Ungleichheit der Affinitäten auch durch die Isomerieverhältnisse verraten, die ja in der That als Hauptkriterium in solchen Fragen gelten. Indessen wäre es denkbar, dass nur eine der möglichen Anordnungen den Bedingungen des stabilen Gleichgewichts genügt, so dass beim Versuche, Isomere darzustellen, stets Umlagerung in die allein existenzfähige Form eintritt. So hat Le Bel[1]) gezeigt, dass zwei isomere Trimethylisobutylammoniumchloride darstellbar sind, während es nicht gelang, zwei Trimethylpropyl- oder Tripropylmethylammoniumchloride zu erhalten.

Mit derselben Wahrscheinlichkeit wie die gleichzeitige Dissociation ergiebt sich für gleichberechtigte Affinitäten auch die gleichzeitige Sättigung. Die Erfahrungen zeigen nun, dass dieser Satz in der That allgemeine Geltung hat, solange man nur Moleküle berücksichtigt, in denen nur einfache Bindungen vorkommen. So ist es trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, neben CH_4 auch Verbindungen wie CH_3, CH_2 und CH; neben NH_3 auch NH_2 oder NH; neben OH_2 auch OH aufzufinden. Immer konnte man nur Polymere der erwarteten Verbindungen erhalten.

Latente Affinitäten. Es spricht nichts dagegen, dass für gewisse Bindungen die Dissociationstemperatur unterhalb unserer gewöhnlichen Temperatur liegen kann, so dass das Vorhandensein einer Affinität in solchem Falle unerkannt bliebe. So bindet das Schwefelatom bei gewöhnlicher Temperatur nur zwei Chloratome; bei etwa -20^0 dagegen vermag es noch zwei weitere Atome aufzunehmen. Die entstandene Verbindung SCl_4 zerfällt aber schon einige Grad unter 0^0 wieder in SCl_2 und Cl_2. Das Schwefelatom besitzt also vier Affinitäten, von denen je zwei gleichberechtigt sind. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass ein jedes Elementaratom noch gewisse Affinitäten besitzt, die bei den uns zu Gebote stehenden Temperaturen nicht zur Geltung kommen. Hiermit schwinden auch die Schwierigkeiten, die die einwertigen Elemente räumlichen Vorstellungen darzubieten scheinen.

[1]) Le Bel, Compt. rend. **110**, 744.

Affinitätspunkte mit gemeinsamer Affinitätsaxe. Es ist eine Konsequenz unserer Hypothese, dass ganz allgemein die beiden Endpunkte einer Symmetrielinie entgegengesetzte elektromagnetische Pole darstellen. Wenn daher im Methan die vier Affinitätspunkte den Charakter negativer Pole tragen, so werden die Mittelpunkte der vier Tetraëderflächen positive Pole darstellen. Dieselben können jedoch zu Bindungen keine Verwendung finden. Denn sie genügen nicht den Bedingungen der stabilen Punktberührung; sie sind keine Eckpunkte. Im Acetylen dagegen (und in den Polyacetylenverbindungen) setzt sich jene Symmetrielinie weiter fort und endet beiderseits in einem Eckpunkt. Zufolge unserer Hypothese ist also zu erwarten, dass die beiden mit Wasserstoffatomen gesättigten Affinitäten entgegengesetzte und zugleich (wegen der grösseren Länge der Affinitätsaxe) entschiedenere Polarität besitzen werden, als im Methan. Infolgedessen wird dem Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch weniger positive Elemente ein weit geringerer Widerstand entgegengesetzt, als im Methan. Das Molekül hat die Natur eines Salzbildners erlangt, unter Bedingungen, die wir bereits als naheliegende Ursache eines solchen Verhaltens erkannten (vgl. S. 209).

Die Einführung stark negativer Elemente wird häufig dadurch unmöglich, dass sehr leicht ein Umschlag in stabilere Systeme (mit Doppelbindung) eintritt.

Abnorme Kantenbindungen. Der Satz, dass bei jeder Verkettung zweier Atome immer beiderseits die Wirksamkeit einer gleichen Anzahl von Affinitäten verschwindet, erleidet bei gewissen Kantenbindungen eine Ausnahme, wie die Beispiele CO, NO beweisen. Neben dem abnormen Fall CO existieren aber auch die normalen CO_2 und COR_1R_2. Während wir also sahen, dass gleichberechtigte, d. h. symmetrisch liegende Eckpunkte ausnahmslos gleichzeitig besetzt wurden, ist dies für symmetrisch liegende Kanten nicht der Fall. Offenbar erstreckt sich bei der Kantenbindung die gegenseitige Einwirkung der Solenoide viel weiter als bei der Punktbindung, so dass auch die dritte und vierte Symmetrielinie des Tetraëders den Charakter einer Affinitätsaxe dabei verlieren kann. Die Solenoide des Kohlenstoffatoms besitzen hier also zwei Gleichgewichtslagen, deren eine sie im System $C{:}\overset{II}{X}$, deren andere sie im System $\overset{II}{X}{:}C{:}\overset{II}{Y}$ einnehmen. Bei dem weitgehenden Parallelismus zwischen Sauerstoff- und Imidverbindungen können wir demnach auch eine Verbindung $C{=}NH$, oder $C{=}NR$, analog dem Kohlenoxyd erwarten. Als solche sprechen wir die Karbi-

mide an[1]). Der einzige bisher als legitim geltende Fall einer vierfachen Bindung, welche ja unsere Hypothese nicht zulässt, ist somit beseitigt.

Die Konfiguration der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Während also das Valenzgesetz für gesättigte Moleküle ausnahmslose Gültigkeit besitzt, steht, wie wir soeben sahen, von Anfang an erfahrungsgemäss fest, dass es für ungesättigte Moleküle nicht immer zutrifft, vielmehr in seiner gegenwärtigen Form nur ein unzureichender Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse ist. Eine ungesättigte Verbindung wird sich daher nur dann durch eine Strukturformel wiedergeben lassen, die allen Reaktionen gerecht wird, wenn jene nicht immer zutreffende Voraussetzung für die Verbindung zufällig berechtigt ist. Da es sich nun mit fortschreitender Erweiterung unserer Kenntnis der aromatischen Verbindungen immer unzweifelhafter herausgestellt hat, dass es unmöglich ist, eine einwandfreie Strukturformel des Benzols aufzustellen, so lässt sich die Vermutung nicht mehr abweisen, dass hier abnorme Bindungsweisen vorliegen, die von der bisherigen Verkettungstheorie nicht vorgesehen sind, also auch in ihrer Symbolik keinen Ausdruck finden können.

Wir müssen daher unter den Möglichkeiten Umschau halten, die sich uns darbieten, wenn wir auf das Valenzgesetz in seiner gegenwärtigen Form keine Rücksicht nehmen. Zunächst könnte man erwarten, dass gerade so, wie alle vier Eckpunkte des Tetraëders zugleich zu Punktbindungen verwandt werden, auch alle sechs Kanten des Tetraëders zu sechs linearen Bindungen Gelegenheit geben könnten. In Wirklichkeit begegnet man aber nie Verbindungen, in denen man eine Besetzung von mehr als zwei Kanten anzunehmen gezwungen wäre. Bei Besetzung zweier Kanten finden wir wiederum nur den einen der beiden möglichen Fälle realisiert; nämlich den, dass gegenüberliegende Kanten besetzt sind. Dagegen scheint die Besetzung zweier aneinanderstossender Kanten ausgeschlossen zu sein. Eine Verwendung von mehr als zwei Kanten zu linearen Bindungen wäre aber überhaupt nicht anders möglich, als dass aneinanderstossende Kanten in Anspruch genommen werden.

Vom Standpunkte unserer Hypothese, welche lehrt, dass die Beständigkeit einer Bindung unter anderem namentlich von der Verteilung der Massen abhängt, leuchtet es ein, dass bei Besetzung zweier aneinanderstossender Kanten die Stabilität eine weitaus geringere sein würde,

[1]) Vor kurzem hat J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. **270**, 267 durch eine Reihe neuer Reaktionen auf das unzweideutigste dargethan, dass den Isonitrilen die Formel $C = NR$ zukommt und für die Blausäure die Formel $C = NH$ sehr wahrscheinlich gemacht.

als bei Besetzung gegenüberliegender Kanten. Immerhin erkennt man, dass kein prinzipielles Hindernis der Existenzfähigkeit einer solchen Atomgruppierung vorliegt, sondern nur ein graduelles, dass es sich nicht um eine Unmöglichkeit, sondern nur um eine Schwierigkeit des Bestehens handelt.

Wir können uns daher die Frage stellen, ob nicht einmal ganz besonders günstige Bedingungen eintreten könnten, durch welche für diese abnormen Bindungsweisen ein dauernder Bestand ermöglicht würde. Unsere Hypothese zeigt in der That den Weg zur Auffindung solcher Bedingungen. Mit gesteigerter Temperatur wächst offenbar die Weite der Schwingungen, die der Schwerpunkt eines Atoms um seine Gleichgewichtslage beschreibt. Je grösser diese Schwingungsweite ist, um so mehr wird der bestehende Zusammenhang der Atome gefährdet. Für jene abnormen Bindungen könnte nun schon ein sehr kleiner Ablenkungswinkel die Grenze des Bestehens sein, wie er vielleicht schon durch die gewöhnliche Temperatur bedingt ist. Solche Atomgruppierungen könnten aber dann existenzfähig werden, wenn auf irgend eine Weise die Möglichkeit der Schwingungen aufgehoben wird. Es zeigt sich nun, dass sich wirklich sechs Kohlenstoffatome so zu einem Ringe vereinigen lassen, dass von einem jeden Kohlenstoffatom zwei aneinanderstossende Kanten zu Kantenbindungen mit den beiden Nachbarn verwandt werden, dass dabei zweitens jedes der sechs Kohlenstoffatome zu seinen beiden Nachbarn die der Kantenbindung entsprechende stabile Gleichgewichtslage einnimmt, und dass drittens Ablenkungen aus dieser Gleichgewichtslage unmöglich sind. Wie bereits an anderer Stelle[1]) mitgeteilt, erhält man diese Konfiguration, wenn man sechs Flächen eines Oktaëders mit Tetraëdern von gleicher Fläche besetzt, derart, dass die beiden unbesetzten Flächen einander gegenüberliegen. Dann bilden die sechs Tetraëder einen Ring, wie er im Benzolmolekül vorliegt. Die Kohlenstoffatome des Benzolrings werden weder durch einfache, noch durch gewöhnliche Doppelbindungen, sondern durch sechs abnorme Kantenbindungen zusammengehalten. Diese eigentümliche Bindungsweise, die Wahrung der natürlichen Gleichgewichtslage (Äthylenlage) und die Unmöglichkeit einer Ablenkung aus derselben machen die Eigenart der aromatischen Verbindungen aus.

Diese drei Merkmale müssen demnach auch bei den komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen wiederkehren. In der That genügt die konsequente Weiterführung desselben Prinzips, um zu Konfigura-

[1]) Ber. der D. Chem. Ges. **21**, 2530.

tionen jener komplizierten Kohlenwasserstoffe zu gelangen, die mit denselben Merkmalen ausgestattet sind. So erhält man ein Naphtalin, in welchem jeder der beiden Ringe den vollkommen unveränderten Benzolring darstellt. Ganz analog ergiebt sich das Phenanthren, Anthracen [1]), Chrysen.

Eine neue Art der Kondensation von Benzolringen tritt uns im Pyren entgegen. Auch hier bewährt sich die Theorie. Es ergiebt sich ohne jeden Zwang eine Konfiguration, in welcher vier völlig normale Benzolringe in der durch das nebenstehende Symbol geforderten Weise vereinigt sind, während jeder Versuch, dieses System von Benzolkernen in eine gewöhnliche Strukturformel zu zwängen, zu den unwahrscheinlichsten Kombinationen führt. Die ausführlichen Angaben sind in der angeführten Mitteilung zu finden.

Eine zweite Gruppe von überzeugenden Beweisen für die Berechtigung unserer Annahme liefern die Beziehungen des Benzols zu seinen nächsten Umwandlungsprodukten. Während die Gestalt des Benzolrings durch Ablenkungen der Kohlenstoffatome keine Veränderung erleiden kann, bleibt doch eine bestimmte Art der Veränderung der gegenseitigen Lage der Atome möglich, bei der die ringförmige Gruppierung erhalten bleibt, aber der aromatische Charakter verloren geht. Bevor wir auf diesen Vorgang näher eingehen, müssen wir uns vergegenwärtigen, wie man sich die Umwandlung der Doppelbindung eines Kohlenstoffatompaares in eine einfache (unter Addition) vorzustellen hat. Gewöhnlich nimmt man, beeinflusst von der herkömmlichen, aber schon längst als irrig erkannten Auffassung der Doppelbindung als zweier einfacher, an, dass ausnahmslos die beiden sich anlagernden Atome an zwei Eckpunkte treten, die auf derselben Seite liegen, d. h. die vor der Anlagerung in gegenseitiger Berührung gestanden haben, und rechtfertigt diese Annahme mit dem sonst allgemein geltenden Prinzip, bei allen chemischen Reaktionen dem Reaktionsprodukt die Konstitution zuzuschreiben, bei der die Bindungsweise des Ausgangskörpers soweit als möglich erhalten bleibt. Dies Prinzip hat hier jedoch gar keine Anwendung, da vor der Addition nicht zwei einfache Bindungen vorhanden waren. Vom Standpunkte unserer Hypothese aus kann man sich den Übergang aus der linearen Bindung in die einfache auch als das Resultat einer gegenseitigen Verschiebung der beiden verbundenen Atome

[1]) Für das Anthracen bleibt neben der normalen Form noch die mit einer Diagonalbindung möglich, in welcher der mittlere Ring aufhört, ein Benzolring zu sein. Es liegt nahe, eine der beiden Formen dem Paraanthracen zuzuschreiben.

in der Richtung der gemeinsamen Kante vorstellen, wie es aus Fig. 7 ersichtlich ist. Wir haben hier ein kontinuierliches Übergehen aus einem gegebenen Gleichgewichtszustand in einen neuen, dagegen nach der sonst üblichen Auffassung einen diskontinuierlichen Vorgang, ein plötzliches Umschlagen aus dem einen Zustand in den andern. Es wäre denkbar, dass in gewissen Fällen diese, in andern jene Art des Übergangs stattfände.

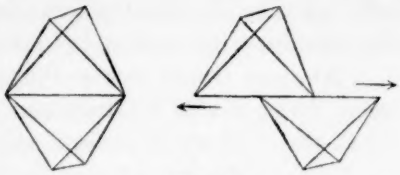


Fig. 7.

Für den Benzolring ist nun diese soeben beschriebene Verschiebung die einzige Art von Bewegung, die den Kohlenstoffatomen bleibt, um die in demselben eingenommene Lage zu verlassen. Wenn alle sechs Atome die gleiche Verschiebung erleiden, so gehen die sechs abnormen Kantenbindungen in sechs einfache Bindungen über; es resultiert das Kohlenstoffskelett des Hexamethylens, und zwar unmittelbar in Gestalt der symmetrischen Normalkonfiguration [1]). Aus der stabilen Gleichgewichtslage der Kantenbindung gehen die Kohlenstoffatome direkt in die der einfachen Bindung über.

Zweitens giebt es aber auch einen Fall — und zwar nur einen —, in welchem nur einige der Kantenbindungen durch die gleiche Verschiebung aufgehoben werden. Es ist dies die Bildung des *p*-Dihydrürs und seiner Derivate. Unsere Benzolkonfiguration lässt mit voller Schärfe erkennen, dass nur das *p*-Dihydrür, dagegen nicht das *o*-Dihydrür direkt aus dem Benzolring entstehen kann. Auch hierbei treten keine Ablenkungen auf; vielmehr befinden sich im Kohlenstoffskelett des *p*-Dihydrürs sogleich bei seiner Entstehung sowohl die einfach, wie die doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaare in der natürlichen Gleichgewichtslage. So einfach aber der Vorgang ist, so genügt er doch, um den aromatischen Charakter zu vernichten. Denn die beiden noch vorhandenen Kantenbindungen sind nun nicht mehr abnorme, sondern gewöhnliche Äthylenbindungen, und die einzelnen Kohlenstoffatome können wieder Ablenkungen erleiden.

Der eigentümliche Mechanismus der Bildung des *p*-Dihydrürs zwingt aber noch zu einer weiteren Konsequenz: dass aus dem gleichzeitigen Freiwerden zweier in Para-Stellung befindlichen Affinitätspunkte, oder, was dasselbe ist, aus der gleichzeitigen Aufnahme zweier einwertiger Atome in Para-Stellung nicht geschlossen werden darf, dass die beiden

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **23**, 1363.

zur Aufnahme dienenden Affinitäten vorher miteinander verbunden waren. Diesen höchst merkwürdigen Satz hat aber A. v. Baeyer bereits mit aller Bestimmtheit aus seinen bei der Reduktion der Benzoldikarbonsäuren gemachten Erfahrungen abgeleitet.

Wie vom Benzol zum *p*-Dihydrobenzol, so führt jener höchst einfache Vorgang vom Hydrochinon, einem ganz normalen Benzolderivat, sofort zu einem Chinonmolekül mit genau den Bindungsweisen, wie sie die Diketoformel des Chinons verlangt, während alle Strukturformeln des Benzols zu Bindungsverlegungen zwingen. Man erkennt auch sofort, dass aus dem so häufigen Ersatz der Chinonsauerstoffe durch einwertige Elemente nicht auf eine gegenseitige Bindung der Sauerstoffatome geschlossen werden darf.

Dass das Phloroglucin bald als Trioxybenzol, bald als Triketohexamethylen reagieren kann, ist bei dem nunmehr ersichtlichen nahen Zusammenhang zwischen dem Benzolring und dem Hexamethylenring sofort zu verstehen. Ersterer ist die starre, enge Form, letzterer die bewegliche, weite Form eines und desselben Kohlenstoffgerüstes.

Das Bestehen der ringförmigen Verkettung der Atome im Benzol ist also dadurch geschützt, dass die sechs Kantenbindungen unter Bedingungen, unter denen sie nicht mehr bestehen können, in die höchst beständigen einfachen Bindungen übergehen müssen, bevor anderweitige Änderungen vor sich gehen können. Ein solcher Übergang wird namentlich auch in hohen Temperaturen eintreten. Alles, was eine Vergrösserung der intramolekularen Abstossung herbeiführt, wird jener Erweiterung des Ringes (dem Anschwellen des umgürteten oktaëdrischen Hohlraums) günstig sein. Die bekannte Thatsache, dass mit der Zahl der an Stelle von Wasserstoff tretenden Methylgruppen die Wasserstoffaufnahme immer leichter sich vollzieht, ist offenbar mit der wachsenden intramolekularen Abstossung in Zusammenhang zu bringen.

Wenn man also unserer bei Aufstellung der Benzolkonfiguration gemachten neuen Annahme nur das eine entgegenhalten kann, dass sie mit dem Teile des Atomverkettungsgesetzes in Widerspruch steht, der überhaupt nie mit der Erfahrung in Einklang gestanden hat, wenn dagegen durch diese Annahme mit einem Schlage alle die rätselhaften Erfahrungen, die das Studium der aromatischen Reihe gebracht hat, eine höchst ungezwungene Erklärung finden und sich in schwerwiegende Beweise der neuen Anschauungen verwandeln, so müssen wir doch viel eher in allem mitgeteilten eine neue Bestätigung der längst erkannten Unzulänglichkeit des Valenzgesetzes für ungesättigte Verbindungen sehen, als in vorgefasster Meinung etwa von einem „Verstoss gegen das Valenz-

gesetz“ zu reden. Sollte es blosser Zufall sein, dass uns die Welt der geometrischen Formen ein Gebilde bietet, welches so aussergewöhnliche Eigenschaften in so überraschender Weise vereinigt, wie wir sie dem Benzolmolekül auf Grund unserer thatsächlichen Erfahrungen zuzuschreiben gezwungen sind?

Wir haben auch hier, entsprechend der Tendenz unserer Hypothese, eine hervorstechende Eigentümlichkeit des Kohlenstoffatoms auf eine Eigenschaft des Tetraëders als letzte Ursache zurückgeführt. Das Benzolmolekül verdankt seine Existenz der Thatsache, dass die Summe des Tetraëderkantenwinkels und des Oktaëderkantenwinkels genau 180° beträgt, oder, worauf es hier ankommt, dass zwei Tetraëderkantenwinkel, die Scheitelwinkel sind, gerade zweier Winkel von der Grösse des Oktaëderkantenwinkels zur vollständigen Ausfüllung des Kreises bedürfen. Denn ohne diese Thatsache wäre die Bedingung „Unbeweglichkeit in der stabilen Gleichgewichtslage“ nicht erfüllbar, die abnormen Kantenbindungen könnten sich daher nie realisieren. Das Benzolmolekül, die charakteristischste aller Kohlenstoffverbindungen, wäre unmöglich.

Ionen-Geschwindigkeiten.

Von

W. C. Dampier Whetham,

B. A., Fellow of Trinity College, Cambridge.

(Auszug[1].)

(Mit 2 Textfiguren.)

Zur Erklärung der Thatsache, dass während der Elektrolyse einer Salzlösung die Ionen, in welche das Salz gespalten ist, nur an den Elektroden erscheinen, die dazwischen befindliche Lösung jedoch unverändert bleibt, müssen wir annehmen, dass die Ionen in entgegengesetzten Richtungen durch die Flüssigkeit wandern. Kohlrausch schloss aus dem Ergebnis einer Reihe von Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Salzlösungen, dass jedes Ion durch verdünnte Lösungen mit einer bestimmten Geschwindigkeit wandert, wenn es unter dem Einfluss eines bestimmten Potentials steht, unabhängig von dem vorhandenen anderen Ion, und führte den Begriff der spezifischen Ionengeschwindigkeit ein. Er berechnete den Wert dieser Geschwindigkeit für viele Stoffe, indem ihm seine eigenen Leitfähigkeitsmessungen die arithmetische Summe der entgegengesetzten Ionengeschwindigkeiten und Hittorfs Überführungszahlen ihr Verhältnis gaben. Aus diesen Werten für die Geschwindigkeiten berechnete er dann weiter die Leitfähigkeit vieler Salzlösungen, und die Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit der Beobachtung lieferte die erste Bestätigung der Theorie.

Dr. Oliver Lodge beobachtete nun thatsächlich die Geschwindigkeit des Wasserstoffions in einer Röhre, die eine Auflösung von Chlornatrium in verdünnter Gallerte enthielt, indem es bei seiner Wanderung Phenolphthaleïn entfärbte. Er erhielt die Zahlen 0·0029, 0·0026 und 0·0024 cm pro Sekunde für die Geschwindigkeit des Wasserstoffions unter dem Potentialabfall von 1 Volt pro cm, während Kohlrausch 0·0030 angiebt.

---

[1]) Nach einem vom Verf. eingesandten vorläufigen Abzug aus den Proc. of the Roy. Soc., Oktober 1892, übersetzt von M. Le Blanc.

Diese nahe Übereinstimmung liess mich eine Reihe von Versuchen anstellen, um eine bessere Methode zur Bestimmung von Ionengeschwindigkeiten ausfindig zu machen. Betrachten wir die Grenze zweier Salzlösungen von wenig verschiedener Dichte, welche ein gemeinschaftliches Ion haben, jedoch verschieden gefärbt sind (Figur 1), und nennen wir die Salze AC und BC, so wird, wenn ein Strom durch die Grenzschicht geht, eine Verschiebung von C Ionen in der einen und von A und B Ionen in der anderen Richtung eintreten. Sind A und B die Kationen, so wird die Farbgrenze im Sinne des Stromes sich bewegen, und ihre Geschwindigkeit wird in jedem Fall die Geschwindigkeit des Ions anzeigen, das den Wechsel der Farbe bewirkt.

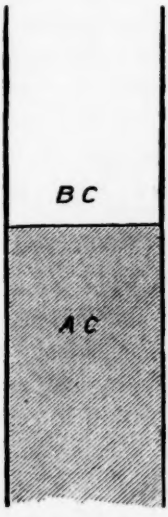


Fig. 1.

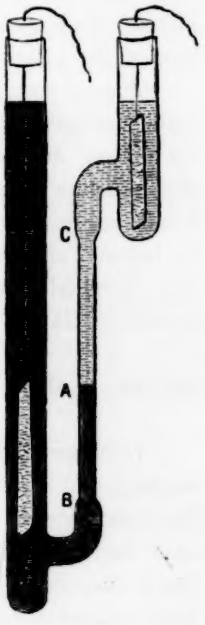


Fig. 2.

Der benutzte Apparat (Fig. 2) bestand aus zwei senkrechten Glasröhren von etwa 2 cm Durchmesser, verbunden durch eine dritte beträchtlich schmalere, welche für den grössten Teil ihrer Länge parallel zu den anderen gebogen war. Die längere Röhre wurde mit der dichteren Lösung etwa bis zur Höhe A gefüllt, und dann die leichtere Lösung in die andere Röhre aus einer Bürette fliessen gelassen, bis sie gerade begann, über den Bug herüber nach A herunter zu laufen. Weiterhin wurden dann die betreffenden Lösungen in die beiden Schenkel in Anteilen gebracht, die gerade hinreichend waren, um die Berührungsstelle in Ruhe zu halten. Der Strom ging von Platinelektroden aus, die mit einer Batterie von 26 Akkumulatoren mittelst Platindrähten verbunden werden konnten. Die Korke schlossen lose, um dem Gas, das sich etwa entwickeln könnte, das Entweichen zu gestatten.

Die Verbindungsröhre hatte eine wirksame Länge von 13·8 cm, was, nach Division in den gesamten Potentialunterschied, den Potentialabfall pro Längeneinheit giebt. Die Korrektion wegen der durch den Strom bewirkten Änderung der Dichte kann vollkommen vernachlässigt werden.

Haben die Lösungen einen verschiedenen spezifischen Widerstand,

dann wird ein unstetiger Potentialabfall an der Grenzfläche und daher eine elektrische Ladung stattfinden. Diese können in allen Fällen, in denen der Vorgang nicht umkehrbar ist, vollkommen vermieden werden, dadurch, dass man Lösungen von gleichem spezifischem Widerstand anwendet; sonst können sie nahezu unschädlich gemacht werden, indem man den Strom umkehrt und den Mittelwert für die Geschwindigkeit nimmt. Falls gefunden wird, dass die Geschwindigkeit in beiden Richtungen die gleiche ist, sind sie überhaupt zu vernachlässigen.

Zuerst wurden Lösungen von Kupfer- und Ammoniumchlorid in ammoniakhaltigem Wasser untersucht. Die Kupferlösung war tief blau; die andere farblos. Ihre Stärke betrug 0·18 Gramm-Äquiv. pro Liter. Die mittlere Geschwindigkeit war, wenn der Strom aufwärts ging, 0·0406 cm pro Minute und, wenn er abwärts ging, 0.0441 cm pro Minute. In jedem Falle bewegte sich die Berührungsstelle mit dem Strom. Der Potentialabfall betrug 2·73 Volt pro cm, was als spezifische Ionengeschwindigkeit

0·00026 cm pro Sekunde

ergiebt. Kohlrausch giebt für unendliche Verdünnung

0·00031 cm pro Sekunde.

Lösungen von Kaliumpermanganat und Chlorkalium zeigten die Bewegung der Säureradikale, und zwar geschah hier die Bewegung der Berührungsstelle, wie natürlich, gegen den Strom. Wenn wir annehmen, dass das Verschwinden der roten Farbe nur dort eintreten kann, wo das Permanganat durch Chlorid ersetzt wird, so kann die Bewegung der Berührungsstelle als Merkmal der Ionengeschwindigkeit des Chlors dienen. Das Ergebnis für Lösungen von 0·046 Gramm-Äquival. pro Liter war 0·00057 cm pro Sekunde und für ungefähr ein Zehntel so starke Lösungen 0·00059 cm pro Sekunde. Kohlrausch giebt 0·00053 cm pro Sekunde als spezifische Ionengeschwindigkeit des Chlors an.

Der Erfolg dieser vorläufigen Untersuchungen war einladend genug, die Methode zu vervollkommnen. Ich wählte ein paar Salze mit genau demselben spezifischen Widerstande bei gleicher Konzentration aus, wiewohl in Fällen, wo diese Bedingung nur annähernd erfüllt ist (wie bei Kupfer- und Ammoniumchlorid), der hierdurch verursachte Fehler wohl zu vernachlässigen ist.

Die einfache Schätzung des Potentialabfalles ist ungenügend; messen wir jedoch den spezifischen Widerstand der Lösung (r), den Querschnitt der Verbindungsröhre (A) und die Stromstärke (γ), so können wir die spezifische Ionengeschwindigkeit (v_1) aus der beobachteten Geschwindigkeit der Grenze berechnen, denn es ist leicht zu zeigen, dass

$$v_1 = \frac{v.A}{\gamma.r}.$$

Diese Methode wurde angewandt, um die Kupferbestimmung zu wiederholen; benutzt wurden Lösungen, deren Konzentration 0·1 Gramm-Äquivalent pro Liter betrug. Die spezifischen Widerstände der Kupfer- und Ammoniumchlorid-Lösungen wurden nach Fitzpatricks Methode bestimmt und stellten sich auf 157×10^9 bezieh. 117×10^9 C. G. S. Einheiten. Die Stromstärke wurde durch ein vorläufig graduiertes Galvanometer gemessen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Berührungsfläche verschiebt, wurde ermittelt, indem man ihre Stellung zu verschiedenen Zeiten mittelst eines Kathetometers ablas.

Wenn der Strom aufwärts ging, betrug die Geschwindigkeit in dieser Richtung

1·70, 1·60, 1·53, 1·43 cm pro Stunde; im Mittel 1·57 cm pro Stunde,

und wenn er abwärts ging, war die abwärts gerichtete Geschwindigkeit

1·45, 1·65, 1·70 cm pro Stunde; im Mittel 1·60 cm pro Stunde.

Dies giebt eine spezifische Ionen-Geschwindigkeit in Lösungen von 0·1 Gramm-Äquivalent von

0·000309 cm pro Sekunde,

in Übereinstimmung mit Kohlrauschs Zahl für unendlich verdünnte Lösungen

0·00031 cm pro Sekunde.

Lösungen von Kaliumbichromat und Kaliumkarbonat haben spezifische Widerstände, welche für gleiche Konzentration sehr nahezu gleich sind (innerhalb 3 %), und es wurde eine Lösung des Karbonats derart hergestellt, dass auch diese kleine Differenz zwischen ihr und einer Bichromatlösung von 0·1 Gramm-Äquiv. nahezu ausgeglichen wurde.

Zuerst wurde mit diesen Lösungen die Frage beantwortet, welchen Einfluss der Wechsel des Potentials auf die Geschwindigkeit hat. Beide sollten nach Kohlrauschs Theorie natürlich einander proportional sein.

Zuerst wurden alle verfügbaren Elemente in Thätigkeit gesetzt. Die Geschwindigkeit der Berührungsfläche war bei abwärts gerichtetem Strom

3·63, 3·39, 3·65, 3·24 cm pro Stunde; im Mittel 3·48 cm pro Stunde in aufsteigender Richtung.

Bei aufwärts gerichtetem Strom betrug die Geschwindigkeit in absteigender Richtung

3·28, 3·55, 3·45 cm pro Stunde; im Mittel 3·43 cm pro Stunde.

Also $v_1 = 0{\cdot}00048$ cm pro Sekunde.

Sodann wurde eine elektromotorische Kraft von etwa ein Drittel der vorigen angewandt:

Mittelwert für die Geschwindigkeit abwärts 1·44 cm pro Stunde,
" " " " " 1·29 " " "
$v_1 = 0{\cdot}00047$ cm pro Sekunde.

Der so für die spezifische Ionengeschwindigkeit erhaltene Wert ist also unabhängig von der angewandten E. M. K., oder die Ionengeschwindigkeit ist dem Potentialabfall proportional.

Versuche mit der grossen E. M. K. wurden mit neuen Lösungen wiederholt:

$$v_1 = 0{\cdot}00046 \text{ cm pro Sekunde.}$$

Die spezifische Geschwindigkeit der Bichromatgruppe ist von Kohlrausch nicht gegeben, sie kann aber sofort nach seiner Art aus einer Kenntnis der molekularen Leitfähigkeit ($9{\cdot}10 \times 10^{-12}$), die Lenz bestimmt hat, und der Wanderungsgeschwindigkeit, die Hittorf zu 0·502 angiebt, berechnet werden. Es folgt

$$v_1 = 0{\cdot}000473,$$

eine mit dem Mittelwert obiger Messungen identische Zahl.

Um die Wirkung eines stetigen Potentialabfalls kennen zu lernen, wurde noch eine Bestimmung der Geschwindigkeit desselben Ions auf die Weise gemacht, dass das Karbonat durch Chlorkalium ersetzt wurde, dessen Leitfähigkeit bedeutend grösser als die des Bichromats ($11{\cdot}13 \times 10^{-12}$ und $9{\cdot}10 \times 10^{-12}$). Zwei Versuche wurden angestellt:

I. Geschwindigkeit aufwärts $v_1 = 0{\cdot}000516$
" abwärts $= 0{\cdot}000394$ } $v_1 = 0{\cdot}000455$,

II. Geschwindigkeit aufwärts $v_1 = 0{\cdot}000483$
" abwärts $= 0{\cdot}000402$ } $v_1 = 0{\cdot}000443$.

Diese Zahlen thun dar, dass die Geschwindigkeit in der einen Richtung wächst und in der andern abnimmt, während (falls der Unterschied der spezifischen Widerstände nicht gross ist) der Mittelwert eine gute Annäherung an den Wert giebt, welchen Lösungen von gleicher Leitfähigkeit zeigen.

Bei Lösungen von verschiedenen Widerständen beobachtet man oft, dass die Berührungsstelle scharf ist, wenn sie in der einen, und unscharf, wenn sie in der andern Richtung wandert. Dies hängt damit zusammen, dass jedes Ion, welches von der Hauptmasse getrennt wird, in eine Gegend von anderem Potentialgefälle kommt. Seine Geschwindigkeit wird demnach verändert; im ersten Falle bleibt aber das Ion in der Hauptmasse, im zweiten entfernt es sich mehr und mehr von ihr.

Die Untersuchung wurde weiterhin auf alkoholische Lösungen ausgedehnt. Diese besitzen eine sehr viel geringere Leitfähigkeit als die entsprechenden wässerigen, und es schien von grossem Interesse zuzusehen, ob Kohlrauschs Theorie sich auch hier bewährte. Da für die Wanderungsgeschwindigkeit keine Daten bekannt sind, so wurde eine Änderung des Verfahrens vorgenommen. Experimentell wurden die Geschwindigkeiten beider Ionen eines beliebigen Salzes gemessen und ihre Summe mit dem aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Wert verglichen.

Zuerst wurde Kobaltchlorid benutzt, dessen alkoholische Lösung tief blau ist. Die Geschwindigkeit des Chlorions wurde gemessen, indem man Kobaltchlorid mit Kobaltnitrat, das rot ist, die des Kobaltions, indem man Kobaltchlorid mit Calciumchlorid, das farblos ist, zusammenbrachte.

Einigen kleinen Schwierigkeiten wurde durch Gebrauch von Lösungen schicklicher Konzentration begegnet. Waren sie nämlich sehr schwach, so waren die Farben nicht gut zu sehen, näherten sie sich dagegen der Stärke von 0·1 Gramm-Äquiv. pro Liter, so traten allerlei Unregelmässigkeiten ein. Schliesslich wurden Lösungen von 0·05 Gramm-Äquiv. benutzt, aber selbst hier waren Wirkungen zu grosser Konzentration noch zu beachten.

Chlor	$v_1 = 0{\cdot}000026$
Kobalt	$= 0{\cdot}000022$
Summe	$U = 0{\cdot}000048.$

Aus der Leitfähigkeit $(2{\cdot}86 \times 10)^{-13}$) berechnet sich

$$U = 0{\cdot}000060.$$

Sodann wurde Kobaltnitrat untersucht. Seine Leitfähigkeit ist grösser als die des Chlorids ($3{\cdot}80 \times 10^{-13}$), was erwarten liess, dass sein Verhalten noch bei Konzentrationen normal sein würde, die höher sind als die, bei welchen das Chlorid schon Unregelmässigkeiten zeigte. So war es auch thatsächlich. Wir konnten also hoffen, dass hier die Übereinstimmung mit der Theorie besser sein würde. Die gebrauchten Paare waren Kobaltnitrat-Kobaltchlorid und Kobaltnitrat-Calciumnitrat.

NO_3	$v_1 = 0{\cdot}000035$
Kobalt	$v_1 = 0{\cdot}000044.$

Die Summe hiervon ist

$$U = 0{\cdot}000079.$$

Der aus der Leitfähigkeit berechnete Wert ist

$$U = 0{\cdot}000079.$$

Eine Erklärung für die bei konzentrierteren Lösungen beobachteten Unregelmässigkeiten ist leicht gegeben, wenn man annimmt, dass mit steigender Konzentration sich zusammengesetzte Ionen bilden. Die weitere Erörterung dieses Punktes ist jedoch aufgeschoben, bis noch mehr Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, zur Veröffentlichung fertig gestellt sind.

Eine Tabelle der Resultate ist angehängt:

Spezifische Geschwindigkeiten der Ionen.

I. Wässerige Lösungen.

Ion	Beobachtete Geschwindigkeit	Nach Kohlrauschs Theorie berechnete Geschwindigkeit
Kupfer	0·00026 [1])	0·00031
	0·000309	
Chlor	0·00057 [1])	0·00053
	0·00059 [1])	
Bichromatgruppe (Cr_2O_7)	0·00048	0·000473
	0·00047	
	0·00046	

II. Alkoholische Lösungen.

Salz	Geschwindigkeit des Anions (beobachtet)	Geschwindigkeit des Kations (beobachtet)	Summe der Geschwindigkeiten (beobachtet)	Summe der Geschwindigkeiten (berechnet)
Kobaltchlorid	0·000026	0·000022	0·000048	0·000060
Kobaltnitrat	0·000035	0·000044	0·000079	0·000079

[1]) Vorläufige Bestimmungen.

Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen.

Von

Alexander Weigle[1]).

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Mit 1 Textfigur.)

Wenn bei einem chemischen Umsatze die Farbe eines Stoffes sich ändert, so kann man bekanntlich durch Messung dieser Änderung den Grad der erfolgten Umsetzung quantitativ bestimmen.

Nachdem schon vor einer Reihe von Jahren H. Settegast[2]) im hiesigen Laboratorium die Anwendbarkeit des Vierordtschen Apparates für derartige Untersuchungen gezeigt hatte, habe ich auf Veranlassung von Prof. Lothar Meyer mit dem Hüfnerschen Apparate einige vergleichende Untersuchungen über die Salzbildung aromatischer Basen ausgeführt.

Der von mir benutzte Apparat besass die 1879 beschriebene[3]) Einrichtung, die eine erhebliche Verbesserung der ursprünglichen Form[4])

---

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen 1890. Die hier mitgeteilte Untersuchung wurde bereits in der ersten Hälfte der achtziger Jahre ausgeführt, ihr Abschluss aber durch den Übertritt des Herrn Verfassers in die Technik lange Zeit verzögert, so dass sie erst 1890 als Dissertation gedruckt werden konnte. Ich habe seither ihre weitere Veröffentlichung verschoben, weil ich die zum Teil recht merkwürdigen Ergebnisse mit dem inzwischen von seinem Urheber in der Konstruktion wesentlich verbesserten und durch die von mir eingeführte Anwendung des Auerschen Glühlichtes empfindlicher gemachten Hüfnerschen Spektrophotometer nochmals zu prüfen und zu erweitern wünschte. Da aber die beiden Photometer des Laboratoriums in den letzten Jahren durch die meiner Ansicht nach wertvollen Untersuchungen über die Affinität der Basen und Säuren (Liebigs Ann. **260**, 269; **263**, 286; **270**, 204 u. 208; A. Görtz, Inaug.-Diss. Tübingen 1892) vollauf in Anspruch genommen waren, so konnte ich mit der Fortsetzung und Untersuchung erst im vorigen Sommer Herrn Stud. Richard Theurer aus Esslingen betrauen, der später weiter über das Verhalten der Salze des Rosanilins und verwandter Basen berichten wird. *Lothar Meyer.*

[2]) Inaug.-Diss. Tübingen 1878; Wied. Ann. **7**, 242. 1879.

[3]) Carls Repertorium **15**, 116. 1879.

[4]) Journ. f. pr. Ch. N. F. **16**, 301. 1877.

darstellt, jedoch der später eingeführten[1]) ganz bedeutend nachstand und namentlich zwei Übelstände zeigte. Der eine bestand in der geringen Intensität des in den Apparat hineingesandten Lichtes einer Erdöllampe, welche der Konzentration der zu untersuchenden lichtabsorbierenden Flüssigkeit gewisse Schranken auferlegte, der andere in dem Nichtzusammenfallen der die Horizontalgrenze der beiden Spektren liefernden Kante des Flintglaskörpers mit der Ebene des lichtgebenden Spaltes, wodurch die genaue Orientierung über die Lage der untersuchten Spektralregion erschwert wurde. Beide Übelstände sind seither durch die Verbesserung der Konstruktion und die Anwendung des Auer von Welsbachschen Glühlichtes beseitigt worden.

Mittelst Heliostats bestimmte ich den Ort der wichtigsten Fraunhoferschen Linien auf dem Teilkreise der Alhidade, bezogen auf die Normalstellung, linker Schieber 0 auf 0. Bei diesen Untersuchungen stand natürlich der senkrechte Teilkreis 0 auf 0, d. h. der analysierende Nicol nahm die Stellung ein, bei welcher das Spektrum des polarisierten Lichts die grösste Helligkeit zeigt.

Da ferner bei meinem Apparate die Horizontalgrenze der beiden Spektren nicht zusammenfiel mit der Ebene des lichtgebenden Spaltes, so wurde das Fernrohr so eingestellt, dass sowohl Horizontalgrenze wie Spalt noch deutlich zu sehen war.

Bei einer Spaltöffnung von fünf Teilstrichen der Schraube, entsprechend einer Weite von $^1/_{80}$ mm, erhielt ich folgende Resultate:

	B	*C*	*D* Mitte	*E*	*F*	*G* Mitte
Alhidadenort	18·9	24·5	41·3	68·8	94·9	139·2
Differenz	5·6	16·8	27·5	26·1	44·3	

Diese Differenzen werden behufs Umwandlung in das bekannte Fraunhofersche Mass je in 100 gleiche Teile geteilt.

Die Bestimmung der Schieberweite 0·5 und 1·0 in Teilen der Alhidade geschah mittelst der Natriumlinie *D* und ergab, dass 1·0 Schieberteil = 8·0 Alhidadeteilen war.

Bei allen meinen Untersuchungen behielt ich folgende Masse bei:

Breite des lichtgebenden Spaltes 50 Teilstriche der Schraube = $^1/_8$ Millimeter.

Breite des ausgeschnittenen Spektralstreifens 0·5 Schieberweite, linker Schieber 0 auf 0, rechter Schieber 0 auf 0·5.

Die Untersuchungen führte ich im dunklen Zimmer aus. Vor dem Lampenlicht war mein Auge durch einen Schirm geschützt. Zur Ab-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 562. 1889.

lesung des Drehungswinkels diente mir das durch einen weissen Schirm verstärkte Licht einer links hinter mir befindlichen Gasflamme, welche während der Untersuchung klein gedreht war. Aus den beobachteten Drehungswinkeln des Nicols wurde der Extinktionskoëffizient nach folgender Formel berechnet,

$$\varepsilon = -\frac{2 \log \cos \varphi}{m},$$

wo m die Dicke des Schulzschen Körpers bezeichnet, die nahezu, aber nicht genau 1 cm betrug.

Bei Beginn meiner Untersuchungen hatte Herr Prof. Dr. G. Hüfner die Güte, mich in die Methode dieser Messungen einzuführen, indem er mich die Extinktionskoëffizienten des Hämoglobins in zwei verschiedenen Spektralregionen bestimmen liess, für welches freundliche Entgegenkommen mir an dieser Stelle gestattet sei, nochmals meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Nachdem ich dann noch durch die Untersuchung verschiedener gefärbter Salze mein Auge auf Beobachtungen dieser Art eingeübt hatte, wandte ich mich meiner eigentlichen Aufgabe zu, nämlich der Untersuchung solcher Basen, welche entweder selbst gefärbt sind und farblose Salze bilden, oder umgekehrt selbst farblos durch Neutralisation in gefärbte Salze übergehen. Als Säure diente in allen Versuchen Chlorwasserstoff.

Fuchsin.

Zu den Versuchen mit Fuchsin (einfach salzsaurem Rosanilin) diente ein schön krystallisiertes Präparat aus der Sammlung des Laboratoriums. Es war trotz seines vorzüglichen Aussehens nicht ganz rein; denn bei einer Chlorbestimmung erhielt ich aus 0·5532 g Fuchsin 0·04572 g *Cl* oder 8·27 %, während nach der Formel $C_{20}H_{20}N_3Cl, 4H_2O$ [1]) = 408·6 sich 0·04788 g *Cl* oder 8·66 % berechnen. Da aber alle Versuche mit derselben Substanz ausgeführt wurden, so sind sie untereinander vergleichbar [2]).

[1]) Siehe G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin 1891. Nr. 278, S. 76. Der Wassergehalt des krystallisierten Fuchsins findet sich in den Hand- und Lehrbüchern meist nicht angegeben, was uns anfangs unangenehme Verlegenheiten bereitete. *L. M.*

[2]) Die Versuche werden jetzt wiederholt mit ganz reinem Rosanilin und *p*-Rosanilin, die ich der Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanke. *L. M.*

Fuchsin zeigt ein vom Rot bis ins Violett sich ununterbrochen hinziehendes Absorptions-Spektrum.

Die Untersuchung einer wässerigen Lösung von Fuchsin gab ihrer Unbeständigkeit halber keine brauchbaren Resultate [1]).

Eine alkoholische Lösung von Fuchsin untersucht in den beiden Spektralregionen:

Alhidadenstellung $a = 60$, entsprechend D 68 $E - D$ 82·5 E und Alhidadenstellung $a = 65$, entsprechend D 86·2 $E - E$ 0·8 F ergab nachstehende Werte:

Konzentration für 1 Liter	Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	$a = 60$	$a = 65$	$a = 60$	$a = 65$	60 : 65
0·01825	2·1735	1·8849	0·008397	0·009682	1·153
0·009125	1·0698	0·9519	0·008530	0·009586	1·124
0·0045625	0·5494	0·4744	0·008304	0·009619	1·158

Nach fünf Tagen konstatierte ich bei allen drei Lösungen eine Abnahme der Lichtabsorption:

Konzentration für 1 Liter	Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	$a = 60$	$a = 65$	$a = 60$	$a = 65$	60 : 65
0·01825	2·0654	1·8021	0·008836	0·01013	1·146
0·009125	1·0010	0·8957	0·009116	0·01019	1·118
0·0045625	0·4822	0·4311	0·009461	0·01058	1·118

Die Abnahme ist in den drei Lösungen keine ganz gleichmässige.

Einwirkung von Salzsäure auf Fuchsin.

Von der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Fuchsinlösung Abstand nehmend, löste ich 0·5 g Fuchsin in 20 cc einer Salzsäure von bestimmtem Gehalt, und verdünnte mit destilliertem Wasser zu 100 cc.

Die Herstellung der salzsauren Lösungen ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung	a	$\frac{a}{5}$	b	$\frac{b}{2}$
Gramme Fuchsin in cc	0·005	0·001	0·0025	0·00125
cc Salzsäure (173·2 g *HCl* in Liter)	20	4	60	80
cc Volumen	100	100	100	100

[1]) Siehe weiter unten die Anmerkung auf S. 239. *L. M.*

Die Lösungen b und $\frac{b}{2}$ wurden in den Spektralregionen

Alhidadenstellung $a = 66$, entsprechend D 89·8 $E - E$ 4·6 F und

Alhidadenstellung $a = 75$, entsprechend E 23·8 $F - E$ 39·1 F

untersucht. Die Resultate sind folgende:

Konzentration für 1 Liter	Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	$a = 66$	$a = 75$	$a = 66$	$a = 75$	66 : 75
2·5	1·310	1·917	1·909	1·304	0·683
1·25	0·725	1·106	1·724	1·130	0·656

Die Zusammenstellung zeigt, dass die beiden Lösungen in Extinktionskoëffizienten, Quotienten und Absorptionsverhältnissen nicht ganz übereinstimmen. Wir schliessen daraus, dass wir es hier mit keinen einheitlichen Lösungen zu thun haben, welcher Schluss bei der weiteren Ausführung dieser Versuche seine Bestätigung findet.

Dies ist auch von vornherein sehr wahrscheinlich, da das Rosanilin eine dreisäurige Basis ist, welche im Fuchsin jedoch nur ein Äquivalent Säure bindet.

Nach Vierordt[1]) ist die Zusammensetzung einer zwei gefärbte Körper enthaltenden Lösung zu ermitteln, wenn das Licht in zwei Spektralregionen von beiden Körpern in verschiedenem Grade durchgelassen wird. Je grösser die Differenz der Durchlassungsfähigkeit, um so genauer muss das Messungsresultat ausfallen. Natürlich dürfen zu diesen Untersuchungen nur solche Spektralregionen gewählt werden, in welchen das Absorptionsspektrum jedes der beiden gefärbten Körper für sich einen genügenden Helligkeitsgrad zeigt.

Seien für die eine Spektralregion:

x die unbekannte Menge
a das bekannte Absorptionsverhältnis } des einen Körpers,

y die unbekannte Menge
b das bekannte Absorptionsverhältnis } des andern Körpers,

ε die in dieser Region gemessene Summe der Extinktionskoëffizienten beider Körper (die ja einzeln nicht messbar);

für die andere Spektralregion:

x die unbekannte Menge
c das bekannte Absorptionsverhältnis } des einen Körpers,

[1]) Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse, Tübingen 1873, S. 51 ff.

y die unbekannte Menge
d das bekannte Absorptionsverhältnis } des andern Körpers,
ε^1 die in dieser Region gemessene Summe der Extinktionskoëffizienten beider Körper,

so haben wir nach dem Satz: „Der Extinktionskoëffizient ist gleich der Konzentration dividiert durch das Absorptionsverhältnis“

$$\varepsilon = \frac{x}{a} + \frac{y}{b} \text{ und}$$

$$\varepsilon^1 = \frac{x}{c} + \frac{y}{d} \text{ oder}$$

$$x = \frac{ac(\varepsilon^1 d - \varepsilon b)}{ad - bc}$$

$$y = \frac{bd(\varepsilon a - \varepsilon^1 c)}{ad - bc}.$$

Vierordt führt den Beweis für seine Hypothese an Mischungen von übermangansaurem Kali und saurem chromsaurem Kali durch, und zeigt für jede der beiden Spektralregionen, dass die Summe der Extinktionskoëffizienten der Komponenten gleich ist dem Extinktionskoëffizienten der Mischung.

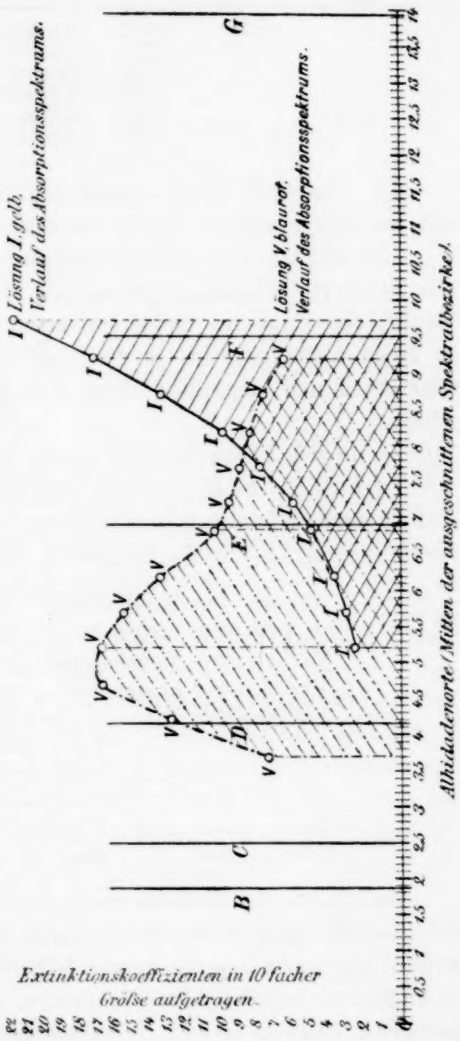
Einwirkung von Salzsäure und Wasser in wechselnden Mengen auf eine verdünnte salzsaure Lösung von Fuchsin.

0·5 g Fuchsin wurden in 12 cc einer Salzsäure von 173·2 g *HCl* im Liter Gehalt aufgelöst, und mit destilliertem Wasser auf 100 cc verdünnt, so dass die Lösung im Liter 5 g Fuchsin und 20·784 g *HCl* enthielt. Da aber im Fuchsin 8·27 % Chlor oder 8·50 % *HCl* gefunden wurden, mithin in 5 g 0·4250 g *HCl*, so berechnet sich der Gesamtgehalt dieser Lösung auf 21·209 g *HCl* im Liter.

Von dieser Lösung wurden je 4 cc, entsprechend 0·02 g Fuchsin und 0·0848 *HCl* mit wechselnden Mengen von Salzsäure und destilliertem Wasser auf das Volumen von 25 cc gebracht, und so folgende sechs Lösungen erhalten, jede mit 0·8 g Fuchsin im Liter.

Bezeichnung	Salzsäure	Wasser	*HCl*	*HCl* in Liter
I	21 cc	0 cc	3·722 g	148·87
II	15	6	2·683 g	107·39
III	9	12	1·643 g	65·74
IV	3	18	0·604 g	24·18
IVa	1·5	19·5	0·345 g	13·78
V	0	21	0·085 g	3·39

Behufs graphischer Darstellung der Absorptionsspektren der Lösungen I und V (s. Fig.) bestimmte ich deren Extinktionskoëffizienten in einer Reihe kurz aufeinanderfolgender Spektralbezirke. Als Abscissenwerte dienten die Alhidadenorte (Mitte des jeweils ausgeschnittenen Spektralbezirks), als Ordinatenwerte die um das Zehnfache vergrösserten Extinktionskoëffizienten.



Lösung I von gelber Farbe ergiebt ein Wachstum der Absorption von Gelb zu Blau,

Lösung V blaurot ein entgegengesetztes Wachstum der Absorption von Blau zu Gelb hin, bis kurz vor die *D*-Linie, allwo dasselbe rapid abnimmt.

Als günstig für die Untersuchung wählte ich die Spektralbezirke:

Alhidadenstellung 50, entsprechend

D 31·6 *E*—*D* 46·1 *E*,

Alhidadenstellung 66, entsprechend

D 89·8 *E*—*E* 4·6 *F*,

Alhidadenstellung 90, entsprechend

E 81·2 *F*—*E* 96·5 *F*.

Der erste Spektralbezirk

D 31·6 *E*—*D* 46·1 *E*

musste später aufgegeben werden, da derselbe bei einzelnen Lösungen wegen seiner starken Absorption zu schwierig zu untersuchen war.

Als Mittelwerte aus je zwei oder vier Beobachtungsreihen ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle I.

Lösung	Extinktionskoëffizienten			Quotienten		
	$a = 50$	$a = 66$	$a = 90$	50 : 66	50 : 90	66 : 90
I	0·2258	0·4791	1·5739	0·4713	0·1435	0·3044
II	0·2074	0·3747	0·9912	0·5536	0·2093	0·3780
III	0·2484	0·3198	0·6664	0·7767	0·3727	0·4799
IV	—	0·2851	0·3987	—	—	0·7150
IVa	—	0·3543	0·3523	—	—	1·0056
V	1·6291	1·0411	0·6349	1·5648	2·5659	1·6398

Die Ungleichheit der Quotienten zeigt deutlich, dass wir es hier mit Gemischen mehrer Körper zu thun haben.

Um nun die Absorptionsverhältnisse des einfach- und dreifach-sauren Salzes zu bekommen, musste ich mit der Verdünnung der Fuchsinlösung, einerseits mit Salzsäure, andererseits mit destilliertem Wasser so lange fortfahren, bis je zwei aufeinanderfolgende Lösungen gleiche Quotienten und denselben Wert des Absorptionsverhältnisses ergeben würden.

Zu diesem Zwecke wurden einerseits aus der ursprünglichen Lösung mit 5 g Fuchsin im Liter durch Zusatz von Salzsäure die Lösungen Ia und Ib und andererseits aus Lösung V durch Verdünnen mit Wasser die Lösungen Va bis Vh hergestellt, und zwar

Ia: aus 4 cc Fuchsinlösung + 46 cc Salzsäure = 50 cc
Ib: aus 10 cc Lösung Ia + 10 cc „ = 20 cc
Va: aus 4 cc Fuchsinlösung + 46 cc Wasser = 50 cc
Vb: „ 10 cc Lösung Va + 10 cc „ = 20 cc
Vc: „ 10 cc „ Va + 20 cc „ = 30 cc
Vd: „ 10 cc „ Vc + 10 cc „ = 20 cc
Ve: „ 5 cc „ Vc + 10 cc „ = 15 cc
Vf: „ 5 cc „ Ve + 5 cc „ = 10 cc
Vg: „ 5 cc „ Vf + 5 cc „ = 10 cc
Vh: „ 5 cc „ Vg + 5 cc „ = 10 cc

Da ich bei der Untersuchung der Lösungen V bemerkte, dass die lichtabsorbierenden Flüssigkeiten durch die nach einiger Zeit eintretende Erwärmung von seiten der Lampe höhere Resultate lieferten als anfangs, so stellte ich zwischen Absorptionszelle und Lampe ein mit zwei planparallelen Gläsern versehenes Gefäss mit Alaunlösung auf, wonach ich gleichmässige Resultate erzielte.

Die aus den Untersuchungen sich ergebenden Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Dieselben mussten sich auf die den beiden Alhidadenstellungen 66 und 90 entsprechenden Spektralbezirke beschränken, da sowohl Lösung Ib

als auch die Lösungen Vc und folgende in dem der Alhidadenstellung 50 entsprechenden Spektralbezirk eine genaue Ablesung nicht mehr gestatten. Bei ersterer liegt es an zu geringer, bei letzteren an zu starker Absorption.

Tabelle II.

Lösung	Extinktionskoëffizienten		Quotient	im Liter	
	$a = 66$	$a = 90$	66 : 90	Fuchsin	*HCl*
Ia	0·1216	0·4277	0·2844	0·2 g	167·11
Ib	0·2431	0·8514	0·2855	0·4 g	161·03

Mittel: 0·2850

Tabelle III.

Lösung	Extinktionskoëffizienten		Quotient	im Liter	
	$a = 66$	$a = 90$	66 : 90	Fuchsin	*HCl*
Va	1·214	0·650	1·868	0·4 g	1·697
Vb	1·781	0·925	1·926	0·2 g	0·848
Vc	1·812	1·023	1·771	0·1333 g	0·566
Vd	2·839	1·507	1·884	0·0667 g	0·283
Ve	2·684	1·548	1·733	0·0444 g	0·189
Vf	2·422	1·344	1·802	0·0222 g	0·094
Vg	1·454	0·856	1·699	0·0111 g	0·047
Vh	0·739	0·408	1·802	0·0056 g	0·024

Mittel: 1·811

Aus Tabelle II und III geht hervor, dass sowohl der Extinktionskoëffizient der Lösung Ib sich zu dem der Lösung Ia, als auch der Extinktionskoëffizient der Lösung Vh sich zu dem der Lösung Vg verhält nahezu wie 1:2, sowie dass die Quotienten von Ia und Ib, und ebenso diejenigen von Va u. s. w. bis Vh je annähernd dieselben sind. Wir folgern hieraus, dass sowohl erstere Lösungen, als auch die letzteren, Lösungen eines einzigen gefärbten Körpers sind, d. h. dass Ia und Ib Lösungen des dreifachsauren Salzes, und Va—Vh Lösungen des einfachsauren Salzes darstellen.

Während nun aus den Untersuchungen von Ia und Ib sich ergiebt, dass Ib die auf die Hälfte verdünnte Lösung Ia ist, zeigen die Untersuchungen von Va u. s. w. wohl, dass sie Lösungen eines einheitlichen Körpers sind; aber erst die Extinktionskoëffizienten der beiden letzten Lösungen Vh und Vg stehen in dem Konzentrationsverhältnis 1:2. Es kann dies nur dem Einfluss der Salzsäure zugeschrieben werden, welcher die Bildung des einfachsauren Salzes hartnäckig verhindert. Erst bei sehr starker Wasserverdünnung wird dieser Einfluss vollständig überwunden.

Wir können demnach unter Benutzung des Satzes, dass die Konzentration c gleich dem Produkte aus Absorptionsverhältnis A und Extinktionskoëffizient ε der Definition nach ist, also:

$$c = A \,.\, \varepsilon, \qquad A = \frac{c}{\varepsilon}$$

das Absorptionsverhältnis des dreifachsauren Salzes aus den Beobachtungen an den Lösungen Ia und Ib, und ebenso das des einfachsauren Salzes aus den Beobachtungen an Lösung Vh und Vg berechnen. Der besseren Übersicht wegen rechnen wir beide auf Fuchsin ($C_{20}H_{20}N_3Cl$, $4\,H_2O = 408{\cdot}6$) aus, ohne Rücksicht darauf, dass sich dessen Gewicht bei der Bildung des dreifachsauren Salzes verändert.

Beziehen wir alles auf 1 Liter und Gramme, so haben wir für die vier Lösungen:

	Ia	Ib	Vg	Vh
c =	0.4	0·2	0·0111	0·00556
ε (66) =	0·2431	0.1216	1·454	0·739
ε (90) =	0·8514	0·4277	0·856	0·408
A (66) =	1·6454	1·6447	0·00764	0·00752
A (90) =	0·4698	0·4676	0·01298	0·01362

und daraus im Mittel für das Absorptionsverhältnis des

	$a = 66$	$a = 90$
3fachsauren Salzes:	A = 1·6456	0·4687
1fach „ „	A = 0·00758	0·01330

Durch Einsetzen der so gefundenen Werte der Konstanten a, b, c, d in die Vierordtschen Gleichungen lässt sich nun leicht auch für die anderen Lösungen der Gehalt an dreifach- und an einfachsaurem Salze berechnen. Durch Ausführung dieser Berechnung für alle untersuchten Lösungen erhalten wir:

Lösung	zugesetzt	Fuchsin		
		als 3fachsaures	als 1fachsaures	Rest
Ib	0·2	0·1976	—	—
Ia	0·4	0·4052	—	—
I	0·8	0·7239	0·0004	0·0757
II	0·8	0·4328	0·0009	0·3663
III	0·8	0·2694	0·0012	0·5293
IV	0·8	0·1315	0·0016	0·6670
IVa	0·8	0·0837	0·0023	0·7140
V	0·8	0·0231	0·0078	0·7691

Lösung	Fuchsin			
	zugesetzt	als 3 fachsaures	als 1 fachsaures	Rest
Va	0·4	—	0·0089	0·3911
Vb	0·2	—	0·0129	0·1871
Vc	0·1333	—	0·0137	0·1197
Vd	0·0666	—	0·0208	0·0459
Ve	0·0444	—	0·0205	0·0240
Vf	0·0222	—	0·0181	0·0041
Vg	0·0111	—	0·0112	—
Vh	0·0055	—	0·0055	—

Diese Tafel zeigt das sehr merkwürdige Ergebnis meiner Versuche, dass die Summe der beiden als einfach- und als dreifachsaures Salz in diesen Lösungen gefundenen Fuchsinmengen nicht die gesamte vorhandene Quantität darstellt, sondern meist sehr viel kleiner ist als diese.

Es muss also ein Teil des Fuchsins in diesen Lösungen in Form einer farblosen Verbindung vorhanden sein, und zwar in manchen derselben sogar der grössere Teil. Die einfachste und nächstliegende Annahme ist wohl die, dass die Lösungen ausser dem einfach- und dem dreifachsauren Salze auch noch zweifachsaures Salz enthalten, und dass dieses farblos sei. Letztere Annahme erscheint nicht ungereimt, wenn wir erwägen, dass nach der jetzt wohl allgemein geltenden Anschauung die Farbstoffbildung durch die Ringschliessung bedingt wird, welche bei der Neutralisation des Rosanilins die Abspaltung des Wassers begleitet:

$$\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-NH_2 \\ NH_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-C_6H_4-NH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-NH_2 \\ NH_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle \quad}{\overset{\displaystyle |}{C}}-C_6H_4-NH_2Cl \end{array} + H_2O$$

wir brauchen daher nur anzunehmen, dass bei der Bindung eines zweiten Äquivalentes Salzsäure das vorher ausgetretene Wasser wieder aufgenommen werde, so dass dem farblosen zweisäurigen Salze die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-NH_2 \\ HClNH_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-C_6H_4-NH_2HCl \end{array}$$

zukommen würde.

Betrachten wir demnach das optisch nicht nachweisbare Fuchsin als in zweifachsaures Salz übergegangen, so erkennen wir, dass die Quantitäten aller drei Salze durch die Menge der vorhandenen Salzsäure

und des Wassers bestimmt werden, wie nachstehende Übersicht deutlich nachweist.

Lösung No.	*HCl* im Liter	Fuchsin im Liter als			
		insgesamt	3-säurig	2-säurig	1-säurig
Ib	167·11 g	0·2 g	0·2 g	—	—
Ia	161·03	0·4	0·4	—	—
I	148·87	0·8	0·724	0·076	0·000
II	107·31	0·8	0·433	0·366	0·001
III	65·74	0·8	0·270	0·529	0·001
IV	24·18	0·8	0·132	0·667	0·001
IVa	13·78	0·8	0·084	0·714	0·002
V	3·39	0·8	0·023	0·769	0·008
Va	1·697	0·4	—	0·391	0·009
Vb	0·848	0·2	—	0·187	0·013
Vc	0·566	0·1333	—	0·1196	0·0137
Vd	0·283	0·0667	—	0·0459	0·0208
Ve	0·189	0·0444	—	0·0239	0·0205
Vf	0·094	0·0222	—	0·0041	0·0181
Vg	0·047	0·0111	—	—	0·0112
Vh	0·024	0·0056	—	—	0·0056

Die Tafel zeigt in Versuch I, dass eine vierfach normale Salzsäure (145·48 g *HCl* im Liter) noch nicht ganz, aber beinahe genügt, um alles Rosanilin in dreifachsaures Salz überzuführen. Nach Versuch II lässt eine etwa dreifach normale Säure (109·11 g im Liter) fast die Hälfte in zweisäuriges Salz übergehen. Das einsäurige Salz (Fuchsin) bleibt in den stärkeren Säuren stets nur in sehr geringer Menge vorhanden und erreicht erst in einer etwa zehntelnormalen Säure (Versuch V) den Betrag von etwa 1 % des angewandten Fuchsins. In einer etwa $\frac{1}{50}$-normalen Säure (Versuch Ve) macht es noch nicht die Hälfte aus; und erst eine etwa $\frac{1}{1000}$-normale Säure (Versuch Vg und Vh) enthält nur das einsäurige Salz, also unverändertes Fuchsin.

Noch deutlicher wird dies, wenn wir die drei Salze in Prozenten des vorhandenen Fuchsins darstellen, wie in nachstehender Tafel geschehen ist.

Bezeichnung der Lösung	*HCl* im Liter	Prozentische Verteilung des in den Lösungen vorhandenen Fuchsins auf		
		3-fachsaures	2-fachsaures	1-fachsaures Salz
Ib	167·11 g	98·77 | 100·04	—	—
Ia	161·03	101·31 /		
I	148·87	90·49	9·46	0·05
II	107·31	54·10	45·79	0·11
III	65·74	33·68	66·17	0·15
IV	24·18	16·43	83·37	0·20
IVa	13·78	10·46	89·25	0·29
V	3·39	2·88	96·14	0·98

Bezeichnung der Lösung	*HCl* im Liter	Prozentische Verteilung des in den Lösungen vorhandenen Fuchsins auf			
		3-fachsaures	2-fachsaures	1-fachsaures Salz	
Va	1·697	—	97·77	2·23	
Vb	0·848	—	93·55	6·45	
Vc	0·566	—	89·75	10·25	
Vd	0·283	—	68·82	31·18	
Ve	0·189	—	53·93	46·07	
Vf	0·094	—	18·45	81·55	
Vg	0·047	—	—	100·80	100·00
Vh	0·024	—	—	99·20	

Wir sehen, dass die in dreifachsaures Salz übergegangene Menge Fuchsin in den Lösungen I bis V von 90 auf 3 % zurückgeht, während das einfachsaure Salz in denselben Lösungen von 0 nur auf 1 % steigt. Der Gehalt an zweifachsaurem Salz steigt in den Lösungen I bis V von 9 auf 96 %. In den Lösungen Va bis Vh dagegen nimmt er mit steigendem Wasserzusatz immer mehr ab, während der an einfachsaurem Salz stetig wächst, bis schliesslich alles in Lösung befindliche Fuchsin in einfachsaures Salz übergegangen ist[1]).

Ausser dem Rosanilin habe ich noch einige andere gefärbte Basen untersucht.

Nachdem Lellmann[2]) in seinen Untersuchungen über die salzsauren Salze der Nitraniline nachgewiesen hatte, dass die salzsaure Meta-Verbindung am beständigsten, die salzsaure Ortho-Verbindung am unbeständigsten, beschloss ich die Einwirkung der Salzsäure auf die Lösungen der drei Nitraniline spektrophotometrisch zu verfolgen.

---

[1]) Bei der Fortführung dieser Untersuchung hat Herr R. Theurer gefunden, dass gewisse, mässig stark salzsaure Fuchsinlösungen sich im Lichte wie im Dunkeln (nach einiger Zeit) vollständig entfärben. Auch Herr Weigle hatte dieses beobachtet, die Entfärbung aber einer Zerstörung des Farbstoffes durch Oxydation in den für den lichtschwächeren Apparat allein brauchbaren sehr verdünnten Lösungen zugeschrieben. Wir haben uns jetzt aber überzeugt, dass der Farbstoff erhalten bleibt, da man durch vorsichtige Neutralisation der Säure die Farbe wieder hervorrufen kann. Es beruht daher auch diese Entfärbung wahrscheinlich auf einer durch die Salzsäure bewirkten Wasseraufnahme. Ob diese allein bei dem 2-säurigen und nicht vielleicht auch bei dem 3-säurigen und dem 1-säurigen Salze stattfindet, wagen wir noch nicht zu entscheiden. Vorläufig sind 50-prozentige Weingeistlösungen zur Untersuchung genommen worden, in denen diese nachträgliche Entfärbung im Dunkeln weniger leicht eintritt. *Lothar Meyer.*

[2]) Ber. der D. Ch. Gesellsch. **17**, 2719. 1884.

Nitraniline.

Die der Sammlung des Laboratoriums entnommenen drei Nitraniline wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Lösungen sind gelb, am stärksten die der Ortho-Verbindung. Die Lichtabsorption der letzteren beginnt im Grün kurz vor der E-Linie und nimmt gegen Blau hin stetig zu. Die Absorption der Para-Verbindung ist schwächer und die der Meta-Verbindung noch geringer. Die Beobachtungen mussten zum Teil in ziemlich lichtschwachen Stellen des Spektrums angestellt werden, wo die Schärfe der Einstellung zu wünschen übrig liess. Infolgedessen ist die erreichte Genauigkeit nicht gross, doch immerhin genügend, um das recht verschiedene Verhalten der drei Nitraniline zu charakterisieren.

1. *o*-Nitranilin.

Bezeichnung der Lösung	Gramme in 1 Liter *o*-Nitranilin	Extinktionskoëffizienten $a = 95$	Extinktionskoëffizienten $a = 105$	Absorptionsverhältnisse $a = 95$	Absorptionsverhältnisse $a = 105$	Quotienten 95 : 105
Ia	0·2	0·7778	1·5077	0·2571	0·1326	0·5159
I	0·1	0·3975	0·7955	0·2516	0·1257	0·4997

Die Mittelwerte dieser beiden Beobachtungen liefern uns somit für obige Spektralbezirke die Absorptionsverhältnisse des Ortho-Nitranilins:

$$a = 95 = F\ 0{\cdot}2\ G - F\ 9{\cdot}2\ G \qquad A = 0{\cdot}2544$$
$$a = 105 = F\,22{\cdot}8\ G - F\,31{\cdot}8\ G \qquad A = 0{\cdot}1292.$$

Mit verschiedenen Mengen Salzsäure versetzte Lösungen gaben folgende Zahlen:

Lösung	Gramm in 1 Liter *o*-Nitralinin	Gramm in 1 Liter *HCl*	Extinktionskoëffizienten $a = 95$	Extinktionskoëffizienten $a = 105$	Quotienten
I_1	0·475	0·1108	1·6539	(2.1059)	(0·7853)
I_2	0·475	0·277	1·5908	(2·0167)	(0·7888)
O a	0·2	11·075	0·7249	1·3785	0·5259
O a_1	0·2	22·15	0·6500	1·2036	0·5400
II	0·1	44·3	0·1573	0·3291	0·4779
III	0·1	88·6	(0·0478)	0·1219	(0·3923)

Die Quotienten der Extinktionskoëffizienten stimmen nur zum Teil leidlich mit denen der vorigen Tafel. Lösung III gab wegen zu geringer Absorption an der Stelle $a = 95$ einen zu kleinen, und die beiden Lösungen I einen zu grossen Wert, wegen zu starker Absorption bei $a = 105$.

Berechnen wir mit den gefundenen Absorptionsverhältnissen die noch übrigen Mengen der nicht an Salzsäure gebundenen Base nach der Gleichung $c = A.\varepsilon$, so erhalten wir:

Lösung	In 1 Liter		Freies *o*-Nitranilin			
	o-Nitranilin	*HCl*	$a = 95$	$a = 105$	Mittel	in Prozenten
1_1	0·475	0·1108	0·4207	—	0·4207	88·6
1_2	0·475	0·277	0·4046	—	0·4046	85·2
O a	0·2	11·075	0·1844	0·1781	0·1812	90·6
O a_1	0·2	22·15	0·1653	0·1555	0·1604	80·2
II	0·1	44·30	0·0400	0·0425	0·0413	41·3
III	0·1	88·60	—	0·0157	0·0157	15·7

Wenn die Zahlen auch nicht besonders genau sind, so zeigen sie doch, dass das *o*-Nitranilin eine schwache Base ist, deren Salzbildung mit steigendem Salzsäurezusatz nur langsam zunimmt.

2. *p*-Nitranilin.

Para-Nitranilin zeigt seine stärkste Absorption in den schon sehr lichtschwachen Regionen zwischen *F* und *G* und gab daher nur ungenaue Zahlenwerte.

Lösung	*p*-Nitranilin in 1 Liter	Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotienten
		$a = 110$	$a = 120$	$a = 110$	$a = 120$	110 : 120
P	0·5	0·589	1·441	0·848	(0·347)	0·409
I a	0·2	0·241	0·769	0·831	0·260	0·313
I	0·1	0·105	0·384	(0·956)	0·261	0·272

Mit Weglassung der sehr abweichenden eingeklammerten Zahlen, die aus denselben Ursachen ungenau sind, wie einige im vorigen Falle, erhalten wir für das Absorptionsverhältnis des *p*-Natranilins:

$a = 110 = F\,34{\cdot}1\,G - F\,43{\cdot}1\,G \qquad a = 120 = F\,56{\cdot}7\,G - F\,65{\cdot}7\,G$

$A = 0{\cdot}8397 \qquad A = 0{\cdot}2604.$

Mit Salzsäure versetzte Lösungen gaben;

Lösung No.	Gramm in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Quotienten
	p-Nitranilin	*HCl*	$a = 110$	$a = 120$	
I_1	0·475	0·1108	0·4969	1·259	0·395
I_2	0·475	0·277	0·4323	1·135	0·381
Pa	0·2	11·075	0·0666	0·229	0·291

Daraus berechnet sich das in diesen Lösungen noch freie *p*-Nitranilin zu:

Lösung No.	Gramm in 1 Liter		Freies Nitranilin			
	p-Nitranilin	*HCl*	$a = 110$	$a = 120$	Mittel	in Prozenten
1_1	0·475	0·1108	0·417	—	0·417	87·8
1_2	0·475	0·277	0·363	—	0·363	76·4
Pa	0·2	11·075	0·056	0·060	0·058	28·9

Die Salzbildung nimmt also mit der Stärke der Säure hier rascher zu als bei der vorigen Base.

3. *m*-Nitranilin.

Meta-Nitranilin zeigt die geringste Färbung von allen dreien. Es mussten daher etwas stärkere Lösungen verwendet werden. Die Untersuchung war nur in den sehr lichtschwachen Bezirken:

$$a = 115 = F\,45{\cdot}4\,G - F\,54{\cdot}4\,G$$
$$a = 125 = F\,68{\cdot}0\,G - F\,77{\cdot}0\,G$$

durchzuführen; doch stimmen die Beobachtungen leidlich gut überein.

Lösung No.	Gramm in 1 Liter *m*-Nitranilin	Extinktionskoëffizienten $a = 115$	Extinktionskoëffizienten $a = 125$	Absorptionsverhältnisse $a = 115$	Absorptionsverhältnisse $a = 125$	Quotienten
M	0·5	0·3286	0·5575	1·522	0·897	0·589
I	0·4	0·2526	0·4261	1·583	0·939	0·593

Das Absorptionsverhältnis wird im Mittel

$$a = 115 \qquad a = 125$$
$$A = 1{\cdot}552 \qquad A = 0{\cdot}9178.$$

Da eine etwas stärkere Salzsäure völlig entfärbte, also alles in Salz verwandelte, konnte nur sehr verdünnte Säure zur Anwendung kommen. Diese ergab:

Lösung No.	Gramm in 1 Liter *m*-Nitranilin	Gramm in 1 Liter *HCl*	Extinktionskoëffizienten $a = 115$	Extinktionskoëffizienten $a = 125$	Quotienten
I_1	0·475	0·1108	0·2484	0·4084	0·608
I_2	0·475	0·277	0·0663	0·1245	0·533

und aus diesen Zahlen berechnet sich:

Lösung No.	Gramm in 1 Liter *m*-Nitranilin	Gramm in 1 Liter *HCl*	freies *m*-Nitranilin $a = 115$	freies *m*-Nitranilin $a = 125$	freies *m*-Nitranilin Mittel	freies *m*-Nitranilin in Prozenten
I_1	0·475	0·1108	0·3856	0·3749	0·3802	80·0
I_2	0·475	0·277	0·1030	0·1143	0·1086	22·9

Hier nimmt also die Salzbildung mit der Menge der Salzsäure sehr rasch zu.

Nachstehende Tafel giebt eine Übersicht über das sehr verschiedene Verhalten der drei isomeren Basen.

Bezeichnung der Lösung		I_1	I_2	a	a_1	II	III
Gramme in 1 Lit.	Nitranilin	0·475	0·475	0·2	0·2	0·1	0·1
	HCl	0·1108	0·277	11·075	22·15	44·3	88·6
Prozente noch vorhandenen Farbstoffes	*O*-Nitranilin	88·6	85·2	90·6 (?)	80·2	41·3	15·7
	P-Nitranilin	87·8	76·4	28·9	kaum gefärbt	entfärbt	entfärbt
	M-Nitranilin	80·0	22·9	entfärbt	entfärbt	entfärbt	entfärbt

Diese Beobachtungen bestätigen die schon durch Lellmanns Untersuchung bekannte Thatsache, dass die Basizität des Anilins durch eine Nitrogruppe in Ortho-Stellung am meisten und durch eine solche in Meta-Stellung am wenigsten geschwächt wird.

In entsprechender Weise habe ich auch drei Nitrotoluidine und drei Nitronaphtylamine untersucht und bei ihnen ganz denselben Einfluss der Stellung der Nitrogruppe auf die Stärke der Basizität gefunden. Die Ergebnisse meiner Beobachtungen werden aus den nachstehenden Tafeln ohne weiteres verständlich sein.

Nitro-Toluidine.

Die drei untersuchten Nitrotoluidine wurden der Sammlung des Laboratoriums entnommen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die beiden, in welchen Nitro- und Amidogruppe zu einander in Ortho- und in Para-Stellung stehen, sind in Wasser schwerlöslich; das dritte mit beiden Gruppen in Meta-Stellung zu einander ist leichter löslich.

1. *m*-Nitro- *p*-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$).

Alhidadenstellung 95, entsprechend F 0·2 $G - F$ 9·2 G,
Alhidadenstellung 100, entsprechend F 11·5 $G - F$ 20·5 G,
Alhidadenstellung 105, entsprechend F 22·8 $G - F$ 31·8 G.

Bezeichnung	Gramme in 1 Lit.		Extinktionskoëffizienten			Absorptionsverhältnisse			Quotienten		
	m—NO_2 —*p*— toluidin	*HCl*	$a = 95$	$a = 100$	$a = 105$	$a = 95$	$a = 100$	$a = 105$	95 : 100	100 : 105	95 : 105
Hauptlösung	0·1	—	0·8470	1·1515	1·3441	0·1181	0·08685	0·07440	0·735	0·857	0·630
Ia	0·05	—	0·4280	0·5616	0·6759	0·1168	0·08903	0·07398	0·762	0·831	0·633
I_1	0·05	2·448	0·3901	0·5085	0·5954	—	—	—	0·767	0·854	0·655
I	0·05	5·54	0·3224	0·4164	0·5149	—	—	—	0·774	0·809	0·626
II	0·05	13·85	0·1974	0·2583	0·3135	—	—	—	0·764	0·824	0·630
III	0·05	27·70	0·1122	0·1451	0·1826	—	—	—	0·773	0·794	0·615

Aus den beiden ersten Beobachtungen folgt für das Absorptionsverhältnis im Mittel:

	$a = 95$	$a = 100$	$a = 105$
$A =$	0·1174	0·0879	0·0742

Bezeichnung	Gramm in 1 Liter		Freies Meta-Nitro-Paratoluidin				
	Nitrotoluidin	HCl	$a = 95$	$a = 100$	$a = 105$	im Mittel	in Prozenten
I_1	0·05	2·448	0·045819	0·044719	0·044171	0·044903	89·8
I	0·05	5·54	0·037869	0·036617	0·038204	0·037563	75·1
II	0·05	13·85	0·023184	0·022713	0·023261	0·023053	46·1
III	0·05	27·70	0·013180	0·012758	0·013549	0·013162	26·3

Wir sehen, dass die Einwirkung der Salzsäure bei Meta-Nitro-Paratoluidin eine langsame ist.

2. *m*-Nitro- *o*-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$).

Alhidadenstellung 105, entsprechend F 22·8 $G - F$ 31·8 G
Alhidadenstellung 115, entsprechend F 45·4 $G - F$ 54·4 G

Bezeichnung	Gramme in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	Nitrotoluidin	HCl	$a = 105$	$a = 115$	$a = 105$	$a = 115$	105 : 115
Hauptlösung	0·1	—	0·12424	0·28755	0·80492	0·34776	0·43205
Ia	0·05	—	0·06328	0·13103	0·79017	0·38159	0·48292
I_1	0·05	0·002448	0·02961	0·06510	—	—	0·45488

Eine mehr Salzsäure enthaltende Lösung war wegen zu geringer Färbung nicht mehr zu untersuchen.

	$a = 105$	$a = 115$
Mittelwerte des Absorptionsverhältnisses	0·7976	0·3647.

Aus der letzten Beobachtung berechnet sich darnach:

Lösung	Gramme in 1 Liter		Freies Nitrotoluidin			
	Nitrotuluidin	HCl	$a = 105$	$a = 115$	Mittel	in Prozenten
Ia	0·05	2·448	0·02362	0·02374	0·02368	47·4

3. *o*-Nitro- *p*-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

Bei Alhidadenstellung 115, entsprechend F 45·4 $G - F$ 54·4 G, und Alhidadenstellung 125, entsprechend F 68·0 $G - F$ 77·0 G, wurden folgende Werte beobachtet:

Bezeichnung	Gramme in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	Nitrotoluidin	HCl	$a = 115$	$a = 125$	$a = 115$	$a = 125$	115 : 125
Ia	0·0002	—	0·1328	0·2194	1·5057	0·91166	0·60547

Die Untersuchung einer Lösung von nahezu demselben Gehalt an Base und 0·11 g *HCl* im Liter war nicht möglich, da durch den geringen Salzsäurezusatz beinahe vollständige Entfärbung eingetreten war.

Die Vergleichung der drei Nitrotoluidine ergiebt demnach:

Bezeichnung		I_1	I	II	III
Gramme in 1 Liter	Nitranilin	0·05	0·05	0·05	0·05
	HCl	2·448	5·54	13·85	27·70
Prozente noch erhaltenen Farbstoffes	*m*-NO_2-*p*-toluidin	89·8	75·1	46·1	26·3
	m-NO_2-*o*-toluidin	47·4	kaum gefärbt	—	—
	o-NO_2-*p*-toluidin	entfärbt	—	—	—

Ganz analog den Nitranilinen giebt also auch dasjenige Toluidin, in welchem Amido- und Nitrogruppe zu einander in Meta-Stellung stehen, das gegen Wasser beständigste Salz, und dasjenige, in dem sie in Ortho-Stellung stehen, das unbeständigste. Die Para-Stellung hält auch hier die Mitte.

Nitro-Naphtylamine.

Endlich habe ich noch drei von Herrn Remy[1]) im hiesigen Laboratorium dargestellte und mir freundlichst überlassene Nitronaphtylamine einer entsprechenden Untersuchung unterzogen, die aber durch die geringe Löslichkeit dieser Stoffe sehr erschwert wurde.

1. α-Nitro- β-Naphtylamin ($NO_2 : NH_2$ in *o*-Stellung).

Alhidadenstellung $a = 100 = F\ 11{\cdot}5\ G - F\ 20{\cdot}5\ G$

Alhidadenstellung $a = 105 = F\ 22{\cdot}8\ G - F\ 31{\cdot}8\ G$

Lösung	Gramm in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	Nitro-Napht.	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	$a = 100$	$a = 105$	100 : 105
Hauptlös.	0·015	—	0·08773	0·09694	0·17097	0·15473	0·90498
Ia	0·01	—	0·05979	0·06423	0·16725	0·15570	0·93094
I_1	0·01	3·264	0·05361	0·05906	—	—	0·90766
I	0·01	6·528	0·05251	0·05550	—	—	0·94602

	$a = 100$	$a = 105$
Absorptionsverhältnis im Mittel:	0·1691	0·1552

Lösung	Gramm in 1 Liter		Freies Nitro-Naphtylamin			
	Nitro-Napht.	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	Mittel	in Prozenten
I_1	0·01	3·264	0·009065	0·009168	0·009117	91·2
I	0·01	6·528	0·008880	0·008615	0·008748	87·5

[1]) Vergl. Lellmann und Remy, Ber. der D. chem. Ges. **19**, 796.

Es hat sich also nur wenig Salz gebildet; der Farbstoff nimmt nur langsam ab.

2. *o*-Nitro- *α*-Naphtylamin ($NO_2 : NH_2$ in *o*-Stellung).

In dieser Verbindung haben die beiden für Wasserstoff eingetretenen Gruppen gegen die vorige nur die Stellung vertauscht.

Alhidadenstellung 100, entsprechend F 11·5 G — F 20·5 G
Alhidadenstellung 105, entsprechend F 22·8 G — F 31·8 G

Bezeichnung der Lösung	Gramme in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	Naphtylamin	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	$a = 100$	$a = 105$	100 : 105
Hauptlös.	0·005	—	0·1172	0·1249	0·042653	0·040014	0·93812
Ia	0·003333 . .	—	0·0717	0·0759	0·046472	0·043915	0·94497
I_1	0·003333 . .	3·264	0·0694	—	—	—	—
I	0·003333 . .	6·528	0·0607	0·0654	—	—	0·92820
II	0·003333 . .	16·321	0·0439	0·0469	—	—	0·93737

	$a = 100$	$a = 105$
Mittelwert für das Absorptionsverhältnis	0·000044563	0·000041965

Bezeichnung	Gramme in 1 Liter		Freies Nitro-Naphtylamin			
	Naphtylamin	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	Mittel	in Prozenten
I_1	0·003333 . .	3·264	0·0030941	—	0·0030941	92·8
I	0·003333 . .	6·528	0·0027050	0·0027444	0·0027247	81·7
II	0·003333 . .	16·321	0·0019589	0·0019679	0·0019634	58·9

Wir sehen auch hier eine langsame Abnahme des Farbstoffes.

3. α_1-α_2-Nitro-Naphtylamin ($NH_2 : NO_2$ in *p*-Stellung).

Alhidadenstellung 100, entsprechend F 11·5 G — F 20·5 G
Alhidadenstellung 105, entsprechend F 22·8 G — F 31·8 G

Bezeichnung der Lösung	Gramme in 1 Liter		Extinktionskoëffizienten		Absorptionsverhältnisse		Quotient
	Nitro-Napht.	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	$a = 100$	$a = 105$	100 : 105
Hauptlös.	0·01	—	0·2192	0·2822	0·04562	0·03543	0·7767
Ia	0·006666 . .	—	0·1507	0·2024	0·04423	0·03293	0·7445
I	0·006666 . .	6·528	0·0961	0·1339	—	—	0·7181
II	0·006666 . .	16·321	0·0362	0·0565	—	—	0·6406

	$a = 100$	$a = 105$
Absorptionsverhältnis im Mittel	0·04493	0·03419

Bezeichnung der Lösung	Gramm in 1 Liter		Freies Naphtylamin			
	Nitro-Napht.	*HCl*	$a = 100$	$a = 105$	Mittel	in Prozenten
I	0·00667	6·528	0·00432	0·00458	0·00445	66·7
II	0·00667	16·321	0·00163	0·00193	0·00178	26·7

Wir sehen hier eine etwas raschere Abnahme des Farbstoffes. Stellen wir die Resultate zusammen, so haben wir:

	α-NO_2-β-Naphtylamin		o-NO_2-α-Naphtylamin			$\alpha_1\alpha_2$-NO_2-Naphtylamin	
Bezeichnung	I_1	I	I_1	I	II	I	II
Gramme in 1 Liter Base	0·01	0·01	0·003333	0·003333	0·003333	0·006666	0·006666
Gramme in 1 Liter HCl	3·264	6·528	3·264	6·528	16·321	6·528	16·321
Prozente noch vorhandenen Farbstoffes	91·2	87·5	92·8	81·7	58·9	66·7	26·7

Da einerseits die geringe Löslichkeit und andererseits die schwache Färbung der Nitro-Naphtylamine die Herstellung von Lösungen gleicher Konzentration nicht zuliessen, so musste von einer vergleichenden Zusammenstellung im Sinne der vorhergehenden Versuche Abstand genommen werden.

Doch befindet sich auch hier die optische Untersuchung in Übereinstimmung mit der schon anderweit gezogenen Schlussfolgerung, dass die beiden zuerst angeführten Basen die Nitro- zur Amidogruppe in o-Stellung enthalten; denn ihre Salze werden durch Wasser leichter zersetzt als die anderen.

Aus meinen Versuchen geht demnach hervor, dass sowohl bei den Nitranilinen, bei den Nitrotoluidinen, als auch bei den Nitro-Naphtylaminen das salzsaure Salz derjenigen Verbindung, in welcher die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Ortho-Stellung steht, gegen Wasser am unbeständigsten ist. Etwas beständiger ist das salzsaure Salz der Verbindung, in welcher diese Gruppen zu einander in Para-Stellung, am beständigsten das der Verbindung, in welcher sie in der Meta-Stellung sich befinden.

Untersuchungen über Diffusion in wässerigen Salzlösungen.

Von

Richard Abegg.

(Abhandl. aus: Öfversigt der Stockholmer Akademie 1892, Nr. 10, S. 517—538.)

Die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Arrhenius[1]) über Diffusion enthalten unter vielen anderen einige Versuche über die Frage, welchen Einfluss in der Diffusionsflüssigkeit[2]) gelöste Elektrolyte auf die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit ausüben. Die Beantwortung dieser Frage ist insofern von besonderem Interesse, als sie „die höchst erwünschte Korrektion der Leitfähigkeit in Bezug auf die durch den Salzgehalt veränderte Reibung der Ionen" zu liefern verspricht. Bestimmt man nämlich, um ein Beispiel zu wählen, die Diffusionsgeschwindigkeit von NH_3 in 1-normaler $NaCl$-Lösung und in Wasser, so giebt das Verhältnis $\frac{D_{NH_3 \text{ in 1-n. } NaCl}}{D_{NH_3 \text{ in } H_2O}}$[3]) die verzögernde Wirkung des $NaCl$-Gehaltes auf die durch Diffusion in Wasser fortbewegten NH_3-Molekeln. Wird nun dies Verhältnis für verschiedene Diffusionskörper gleich befunden, d. h. setzt der gleiche Salzgehalt der Fortbewegung verschiedener Körper den gleichen Widerstand entgegen, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass in derselben Flüssigkeit auch die Ionen bei ihrer Fortbewegung durch den elektrischen Strom denselben Widerstand finden.

Ferner soll die experimentelle Behandlung obiger Frage darüber Aufschluss geben, ob und wieweit die Einwirkung des Salzgehaltes auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die innere Reibung im Zusammenhang stehen.

Die zu diesem Zweck angestellten, im nachstehenden mitzuteilenden Versuche wurden im Herbst 1892 im physikalischen Institut von Stockholms Högskola ausgeführt, dessen Chef Herrn Dr. Arrhenius ich für

[1]) Diese Ztschr. **10**, 51 ff.; Bihang der Stockh. Ak. Bd. **18**, Afd. 1, Nr. 8, 1892.

[2]) Zur Bezeichnungsweise vergl. Arrhenius, loc. cit. 57, resp. 9.

[3]) D bezeichnet hier, wie überall im folgenden, den Diffusionskoëffizienten, in cm² pro Tag.

die Anregung zu dieser Arbeit, wie für sein stetes liebenswürdiges Interesse an ihrem Fortschreiten zu herzlichstem Danke verpflichtet bin.

Die von mir zur Bestimmung der Diffusionskoëffizienten benutzte Methode ist im wesentlichen die von Scheffer[1]) zuerst angegebene, von Arrhenius[2]) verbesserte und kürzlich ausführlich beschriebene, deren nochmalige Beschreibung hier somit nicht nötig sein dürfte. Die einzigen nennenswerten Unterschiede liegen in der Benutzung von Quecksilber als Verdrängungsflüssigkeit und von Diffusionscylindern viel kleinerer Dimensionen, wie sie wünschenswert waren, um erstens die Schichten nach der Abzapfung im ganzen analysieren zu können, und zweitens nicht mit zu grossen Mengen der als Diffusionsflüssigkeiten dienenden Normalsalzlösungen operieren zu müssen.

Die Cylinder liess ich mir aus ca. 3½ cm weiten Glasröhren fertigen, so dass eine Schicht von 5 ccm Inhalt ca. 12 mm Höhe hatte.

In folgender Tabelle gebe ich

in erster Kolumne die Bezeichnung der Cylinder,

in zweiter, zur Beurteilung der Cylindrizität, die Höhe eines bestimmten gleichen Wasservolums in 0·1 mm, welches durch Quecksilber an verschiedene Stellen der Cylinder gebracht wurde, gemessen mit Kathetometer,

in dritter die Höhe von 20 ccm Wasser in mm,

in vierter die bei Benutzung der nach Stefan von Scheffer[3]) berechneten Tabelle in Rechnung kommende Grösse h^2 ($h = \frac{1}{5}$ der Werte voriger Kolumne).

Bezeichnung des Cylinders	Höhen eines bestehenden Volumens an verschiedenen Stellen des Cylinders in mm/10	Höhe von 20 ccm in mm	h^2
1	128, 127, 129, 128	48·45	36·67
2	121, 121·5, 122, 121, 121·5	46·95	34·44
3	125·5, 126, 125·5, 126·5, 125	47·70	35·56
4	124, 125, 125, 126, 124·5	47·85	35·77
5	124, 125, 124·5, 126, 125·5	48·00	36·00
6	121·5, 121, 121·5, 123·5, 122·5	46·90	34·35
7	125, 124·5, 125, 124·5, 124·5	47·90	35·86
8	119·5, 119, 120·5, 121·5, 120·0	47·60	35·40
9	126, 125·5, 126, 126·5, 126	48·30	36·46
10	128·5, 128·5, 129, 128·5	49·70	38·60
11	122, 122, 122·5, 123, 124	46·95	34·44
12	125, 125·5, 125·5, 125·5, 126	47·80	35·70

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 391. 1888.

[2]) loc. cit. S. 53 resp. S. 5.

[3]) loc. cit. S. 393.

Zur Füllung und Abzapfung benutzte ich zwei Pipetten, von denen die eine an Wasser, die andere an Quecksilber 5 cm^2 zwischen den beiden oberhalb des Hahns angebrachten Marken ausfliessen liess.

Als Verschluss der Cylinder dienten während der Dauer des Versuchs Gummistopfen, bei der Abzapfung ein paraffinierter Kork, dessen luftdichter Schluss an den Cylinderhals in sehr vollkommener Weise durch Erhitzen der ihn umfassenden Glaswand erreicht wurde. Die in der Mitte des Korks mündende, in der Figur 1 bei Arrhenius[1]) mit r bezeichnete Röhre wird zweckmässig oberhalb des Korks zu einem schwachstumpfen (nicht schwachspitzen) Winkel gebogen, wodurch man bei unvollkommener Benetzung der Röhrenwand durch die ausfliessende Flüssigkeit leichter das Zurückbleiben von Luftblasen vermeidet. Im übrigen folgte ich genau den von Arrhenius gegebenen Angaben.

Das Mittel meiner Versuchstemperaturen lag ungefähr bei 16°, worauf ich alle Diffusionskoëffizienten der Vergleichbarkeit halber, unter Benutzung der von Arrhenius bestimmten Temperaturkoëffizienten umgerechnet habe.

Trotz der Analysierung der vollständigen abgezapften Schichten liess sich die Grenze der Versuchsfehler nicht unter 1 Prozent reduzieren, da die unvermeidlichen kleinen Erschütterungen und Perturbationen beim Einfüllen und Abzapfen natürlich bei kleineren Cylindern mehr ins Gewicht fallen.

Zur Berechnung der Diffusionskoëffizienten diente mir die von Scheffer[2]) gegebene Tabelle.

Die Diffusionskörper der zuerst zu besprechenden Versuche waren 1-n. NH_3 und 1-n. CH_3COOH, die sich einerseits als nahezu undissociierte Körper[3]) wegen ihrer Einflusslosigkeit auf die Verteilung der Ionen, andererseits wegen der Möglichkeit, sie zu titrieren, vor anderen empfahlen. Als Diffusionsflüssigkeiten verwandte ich 19 verschiedene Salze, sämtlich von einwertigen positiven Ionen in 1-normalen (äquivalenten) Lösungen.

Zur Bereitung der den Diffusionskörper enthaltenden Schicht verfuhr ich so, dass ich gleiche Volumina einer Salzlösung von doppelter Konzentration, wie die Diffusionsflüssigkeit, und der Lösung des Diffusionskörpers, ebenfalls doppelter Konzentration, mischte. Wenn z. B.

[1]) loc. cit. S. 53 resp. S. 5.

[2]) Vergl. Anmerk. 3, S. 249.

[3]) Bei beiden hatte ich durch Zusatz von soviel NH_4Cl resp. $KC_2H_3O_2$, dass die Lösungen hieran $^1/_{10}$-normal waren, den Dissociationsgrad auf weniger als 0·1 % herabgedrückt.

1-n. CH_3COOH in 1-n. $NaCl$-Lösung diffundieren soll, so befindet sich unter drei 1-n. $NaCl$-Schichten eine vierte aus gleichen Volumen 2-n. CH_3COOH und 2-n. $NaCl$ durch Mischung hergestellte.

Die angewandten Normalsalzlösungen stellte ich durch Lösen von den auf ein Prozent genau abgewogenen, berechneten Salzmengen dar; die Salze waren von Kahlbaum bezogen und wurden als rein angenommen. Dass so durch die möglichen Wägefehler und Verunreinigungen meine Lösungen vielleicht nicht streng dem Begriff einer Normallösung entsprachen, konnte ich für die vorliegenden Anwendungen wohl vernachlässigen, wenn ich für dieselben die inneren Reibungen besonders bestimmte, was nach der von Ostwald erdachten, von Arrhenius[1]) beschriebenen Methode geschah.

Obwohl für die vorliegende Frage nur die innere Reibung der 1-normalen Lösungen in Betracht kam, habe ich doch auch diejenige der 2-normalen bestimmt, da über diese meines Wissens noch keine Litteraturangaben vorliegen. Es möge erwähnt sein, dass meine hier folgenden Zahlen in befriedigender Übereinstimmung mit den von Arrhenius[1]) und Wagner[2]) gefundenen Werten stehen. Die spezifischen Gewichte wurden mit ausreichender Genauigkeit mittelst der Westphalschen Wage bestimmt.

Salze	Spezifisches Gewicht		Innere Reibung[3])	
	2-n.	1-n.	2-n.	1-n.
$LiCl$	1·0455	1·0239	1·3262	1·1529
$Li\frac{SO_4}{2}$	1·0870	1·0450	1·6973	1·3003
$LiC_2H_3O_2$	1·0490	1·0240	2·2846	1·4942
$NaCl$	1·0783	1·0392	1·2028	1·0781
$NaBr$	1·1555	1·0770	1·1384	1·0469
$NaNO_3$	1·1090	1·0544	1·1534	1·0566
$Na\frac{SO_4}{2}$	1·1192	1·0608	1·5626	1·2292
$Na\frac{SO_3}{2}$	1·1110	1·0560	1·6527	1·2626
$Na\frac{S_2O_3}{2}$	1·1185	1·0612	1·4651	1·1743

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285. 1887.

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 31. 1889.

[3]) Berechnet man nach der Arrheniusschen Exponentialformel die innere Reibung der 2-n. Lösungen aus den 1-normalen, so ergeben sich, wie auch nach den Beobachtungen dieses Forschers zu erwarten, sehr grosse Abweichungen, die beweisen, dass die Formel für solche Konzentrationen nicht mehr gilt. Vgl. Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 294, auch Reyher, Diese Zeitschr. **2**, 747. 1888.

Salze	Spezifisches Gewicht		Innere Reibung	
	2-n.	1-n.	2-n.	1-n.
$NaC_2H_3O_2$	1·0800	1·0410	1·9941	1·3947
$NaCHO_2$	1·0810	1·0408	1·4476	1·1901
$Na\frac{CO_3}{2}$	1·0984	1·0523	1·7070	1·2911
KCl	1·0895	1·0451	0·9616	0·9766
KBr	1·1663	1·0838	0·9364	0·9477
KJ	1·2371	1·1188	0·8670	0·9139
KNO_3	1·1205	1·0606	0·9713	0·9658
$KC_2H_3O_2$	1·0920	1·0459	1·5862	1·2437
$KCHO_2$	1·0921	1·0463	1·1679	1·0753
$K\frac{FeCy_6}{4}$	1·1159	1·0588	1·2358	1·1103
$K\frac{FeCy_6}{3}$	1·1129	1·0574	1·1359	1·0446
$K\frac{SO_4}{2}$	—	1·0665	—	1·1061
NH_4Cl	1·0303	1·0155	0·9680	0·9792
NH_4NO_3	1·0613	1·0314	0·9273	0·9529
$NH_4\frac{SO_4}{2}$	1·0710	1·0374	1·2190	1·1030

Von den in obiger Tabelle enthaltenen Salzen waren einige für die folgenden Diffusionsversuche nicht anwendbar. Vor allem waren Kombinationen von NH_3 und Acetaten oder Formiaten, sowie von CH_3COOH und Ammonsalzen unbrauchbar, da in beiden Fällen der Diffusionskörper wegen des langsamen Farbenumschlags des Indikators nicht scharf titrierbar ist. Ferner fallen bei CH_3COOH wegen möglicher Änderung der Ionenverteilung die Formiate aus, K_4FeCy_6, $Na_2S_2O_3$, Na_2CO_3 wegen eintretender Zersetzung und Na_2SO_3 wegen alkalischer Reaktion. K_3FeCy_6 lässt wegen seiner Farbe ebenfalls keine alkalimetrische Titration zu.

Schliesslich habe ich K_2SO_4 bei den NH_3 Diffusionen ausgeschaltet, da es nicht zweifach normal löslich ist und sich übrigens dem untersuchten $(NH_4)_2SO_4$ äusserst ähnlich verhalten muss. Da $(NH_4)_2SO_4$ jedoch bei CH_3COOH als Diffusionsflüssigkeit aus obigen Gründen unanwendbar ist, habe ich bei diesem Diffusionskörper zur näheren Untersuchung später zu erwähnender Anomalien auch K_2SO_4 als Diffusionsflüssigkeit genommen, indem ich die CH_3COOH-haltige Schicht aus zwei Volumen 1·5-normalem $K\frac{SO_4}{2}$ und einem Volum 3-normaler Essigsäure mischte.

Als Titrierflüssigkeiten dienten ca 0·1-normale Salpetersäure resp. Natronlauge, als Indikatoren bei CH_3COOH Phenolphtalein und bei NH_3 *o*-Nitrophenol.

In folgender Tabelle gebe ich alle zur Berechnung notwendigen Daten der ausgeführten Diffusionsversuche mit den für die Versuchstemperatur berechneten Diffusionskoëffizienten.

Über der Tabelle steht der Diffusionskörper,

als erste Kolumne die Diffusionsflüssigkeit (sc. 1-normal),
als zweite die Nummer des Cylinders (vgl. S. 249),
als dritte die Zeit z in Tagen (= 24 Stunden),
als vierte den Prozentgehalt der Schichten an Diffusionskörper, wobei unter IV diejenige verstanden ist, welche am Anfang den Diffusionskörper allein enthielt[1]),
als fünfte den Mittelwert A, der aus den drei Schichten nach der Schefferschen Tabelle bestimmten Werte $\frac{h^2}{kt}$,
als sechste die Mitteltemperatur t während der Dauer des Versuches,
als siebente den aus den vorigen zu berechnenden Diffusionskoëffizienten D.

Diffusionskörper 1-n. NH_3.

Diffusions-Flüssigkeit	Cyl.	Z	Prozentgehalt an Diffusionskörpern in Schicht			$10^3 . A$	t	$10^2 . D$
			I.	II.	IV.			
H_2O	2	1·027	7·00	14·98	46·11	216	15°·23	155·3
„	7	1·057	6·92	14·77	46·30	220	15°·23	154·2
„	11	1·082	7·60	15·31	45·14	206	15°·23	154·5
„	12	1·103	7·25	14·99	45·94	214	15°·23	151·2
NH_4NO_3	6	0·810	5·35	13·01	49·20	261	16°·32	163
„	11	0·857	5·42	13·55	48·70	252	16°·34	159·5
$Li\frac{SO_4}{2}$	7	1·038	5·24	12·64	49·70	269	16°·35	128
	12	1·066	5·38	13·04	49·20	261	16°·35	128
KBr	5	0·648	4·16	10·08	54·04	338	16°·35	164
„	11	0·669	4·87	10·62	52·44	310	16°·35	166
$LiCl$	2	0·9375	5·26	13·26	49·11	258	16°·00	142
„	11	0·958	5·43	13·82	48·70	250	16°·00	144
KJ[2])	3	0·697	4·41	11·32	52·30	306	15°·95	167
„	4	0·728	4·95	11·79	51·30	290	15°·95	169

[1]) Zur Berechnung von D wurden aus schon von Scheffer loc. cit. S. 394 angeführten Gründen nur die $\frac{h^2}{kt}$-Werte der Schichten I, II, IV verwandt.

[2]) Um die Gelbfärbung der KJ-Lösung zu vermeiden, die die Titrierung mit *o*-Nitrophenol als Indikator hindern würde, genügt es, sie über Hg aufzubewahren.

Diffusions-Flüssigkeit	Cyl.	Z	Prozentgehalt an Diffusionskörpern in Schicht I.	II.	IV.	$10^3 \cdot A$	t	$10^2 \cdot D$
$Na\frac{SO_4}{2}$	2	1·004	5·99	12·91	48·75	255	15°·85	134
	12	1·030	6·10	11·83	49·90	272	15°·85	128
$Na\frac{S_2O_3}{2}$	3	0·885	5·07	11·30	51·50	294	16°·00	137
	10	0·901	4·45	10·84	52·80	314	16°·00	136
KNO_3	1	0·903	6·54	12·38	48·80	256	16°·00	158·5
„	5	0·924	6·23	13·39	47·70	242	16°·00	161
KCl	1	1·0305	6·45	13.85	47·45	236	15°·93	151
„	5	1·052	6·63	14·73	46·33	222	15°·93	154
$NH_4\frac{SO_4}{2}$	5	1·233	7·55	15·00	45·27	211	16°·10	138
	6	1·252	8·24	15·78	44·15	196	16°·10	140
NH_4Cl	4	1·0625	6·64	14·88	46.38	220	16°·05	153
„	11	1·097	7·75	15·68	44·68	202	16°·05	155·5
$NaBr$	3	1·092	6·78	14·38	46·64	224	16°·08	145·5
„	9	1·123	6·95	14·51	46·37	222	16°·08	146
$NaCl$	4	1·066	7·07	14·19	46·68	224	16°·55	150
„	5	1·088	6·59	14·72	46·59	224	16°·55	148
$NaNO_3$	11	1·092	8·08	15·11	44·75	203	16°·55	155
„	12	1·112	7·89	14·28	45·28	215	16°·55	149
$Na\frac{CO_3}{2}$	8	1·228	6·68	14·73	46·24	221	15°·00	130
	12	1·265	7·48	13·52	46·66	228	15°·00	124
Diffusionskörper 1 *n* CH_3COOH.								
KJ	6	1·987	11·00	19·15	37·20	138	16°·10	125
„	8	2·036	10·51	18·60	37·31	143	16°·10	122
$LiC_2H_3O_2$	5	3·820	9·53	17·83	41·15	166	15°·95	56·8
„	12	3·879	9·78	17·90	40·72	162	16°·00	56·8
KBr	1	1·767	5·72	14·10	46·70	232	16_6·30	89·5
„	2	1·804	6·80	15·40	44·30	206	16°·30	92·7
„	6	1·835	6·30	15·60	44·30	206	16°·05	91
$Li\frac{SO_4}{2}$	3	2·653	10·39	18·60	39·40	151	16°·38	88·8
	4	2·680	10·86	18·75	38·86	146	16°·38	91·5
$LiCl$	7	2·600	7·77	16·40	43·87	193	15°·90	71·5
„	8	2·624	8·05	16·58	43·35	189	15°·90	71·5
$NaC_2H_3O_2$	5	2·617	5·92	14·60	46·90	230	15°·90	60·0
„	9	2·636	5·79	14·78	46·80	232	15°·90	59·7
$KC_2H_3O_2$	4	2·5715	6·90	15·50	45·34	210	15°·90	66·35
„	6	2·598	7·40	15·94	44·72	202	15°·90	65·5
KCl	7	1·756	5·18	13·72	48·41	251	15°·95	81·5
„	9	1·790	4·95	14·21	48·17	247	15°·95	82·5
KNO_3	8	1·797	5·64	14·49	47·47	236	15°·95	83·5
„	11	1·826	6·15	14·81	46·85	229	15°·95	82·3

Diffusions-Flüssigkeit	Cyl.	z	Prozentgehalt an Diffusionskörpern in Schicht I.	II.	IV.	$10^3 . A$	t	$10^2 . D$
$NaBr$	2	2·075	8·11	17·43	41·27	175	15°·90	94·8
„	12	2·101	7·28	16·59	41·83	185	15°·90	92·0
$Na\frac{SO_4}{2}$	7	2·1145	12·59	19·31	37·59	133	16°·25	127
	10	2·139	11·79	18·73	38·59	142	16°·25	127
$NaCl$	2	2·616	9·07	17·48	41·43	170	16°·20	77·5
„	3	2·6465	8·50	17·04	42·46	180	16°·20	74·8
„	7	2·041	6·22	14·90	46·23	222	16°·93	79·3
$NaNO_3$	6	2·088	6·92	15·62	45·07	208	16°·05	79·2
„	9	2·112	6·21	15·28	46·09	219	16°·05	79·0
$K\frac{SO_4}{2}$	3	1·252	7·75	16·33	44·04	194	16°·97	146
	8	1·2705	8·25	16·51	43·36	188	16°·97	148
H_2O	4	2·066	6·17	15·26	46·44	220	15°·30	78·7
„	5	2·0965	6·27	15·38	46·16	218	15°·30	78·77
„	6	2·144	6·99	16·08	44·84	203·5	15°·30	78·73
„	8	2·172	6·82	15·93	45·13	207	15°·30	78·75

Um nach den oben mitgeteilten Resultaten einen Vergleich zwischen dem Einfluss des Salzzusatzes auf die innere Reibung und auf die Diffusionsgeschwindigkeit zu ziehen, gebe ich die folgende Tabelle, in welcher

die erste Kolumne die Diffusionsflüssigkeiten, nach der innern Reibung (vgl. S. 251) geordnet enthält,

die zweite und dritte die Mittelwerte der resp. Diffusionskoëffizienten für NH_3 und CH_3COOH, umgerechnet für 16° mit dem von Arrhenius gefundenen Temperaturkoëffizienten (ca 3 % pro 1°),

die vierte den reziproken Wert der inneren Reibung „die Fluidität" ($H_2O = 1$),

die fünfte und sechste das Verhältnis des in Kolumne II resp. III sich findenden Diffusionskoëffizienten in der betreffenden Diffusionsflüssigkeit zu dem in Wasser, d. h. die auf Wasser bezogene relative Diffusionsgeschwindigkeit von CH_3 und CH_3COOH

Diffusionsflüssigkeit	$D_{16°}$ für NH_3	$D_{16°}$ für CH_3COOH	Fluidität $\times 10^2$	$\frac{D \text{ Kol. II}}{D_{NH_3-H_2O}} \times 10^2$	$\frac{D \text{ Kol. III}}{D_{CH_3COOH-H_2O}} \times 10^2$
KJ	1·68	1·235	109·5	106·7	153·6
KBr	1·63	0·914	105·5	103·5	113·7
NH_4NO_3	1·595	—	105	101·3	—
KNO_3	1·60	0·8305	103·6	101·6	103·3
KCl	1·525	0·821	102·5	96·8	102·1
NH_4Cl	1·54	—	102·2	97·8	—

Diffusionsflüssigkeit	D_{16^0} für NH_3	D_{16^0} für CH_3COOH	Fluidität $\times 10^2$	$\frac{D \text{ Kol. II}}{D_{NH_3-H_2O}} \times 10^2$	$\frac{D \text{ Kol. III}}{D_{CH_3COOH-H_2O}} \times 10^2$
H_2O	1·575[1])	0·804[2])	100	100	100
$NaBr$	1·455	0·937	95·5	92·4	116·5
$NaNO_3$	1·495	0·790	94·7	94·9	98·3
$NaCl$	1·47	0·762	92·75	94·8	94·2
$NH_4\frac{SO_4}{2}$	1·39	—	90·8	88·3	—
$K\frac{SO_4}{2}$	—	1·43	90·4	—	177·5
$LiCl$	1·43	0·717	86·8	90·8	89·2
$Na\frac{S_2O_3}{2}$	1·365	—	85·2	86·7	—
$Na\frac{SO_4}{2}$	1·32	1·26	81·45	83·8	156·7
$KC_2H_3O_2$	—	0·6615	80·45	—	82·3
$Na\frac{CO_3}{2}$	1·31	—	77·5	83·2	—
$Li\frac{SO_4}{2}$	1·27	0·8915	77	80·6	110·9
$NaC_2H_3O_2$	—	0·6005	71·75	—	74·7
$LiC_2H_3O_2$	—	0·569	67	—	70·8

Vergleicht man in obiger Tabelle nur die Zahlen der dritten und vierten Kolumne, so lässt sich zwischen beiden eine wenn auch nicht strenge Parallelität nicht verkennen, dagegen fällt die grosse Verschiedenheit der vierten und fünften Kolumne auf, deren Übereinstimmung a priori zu erwarten gewesen wäre.

Es war daher zunächst geboten, mit Hilfe der relativen Diffusionsgeschwindigkeiten eines dritten Diffusionskörpers zu entscheiden, ob vielleicht aus irgend welchen Ursachen die Essigsäurediffusionen anomal verliefen, oder ob überhaupt der Salzzusatz der Diffusion verschiedener Körper verschiedenen Widerstand entgegensetze.

Ich wählte hierfür als Diffusionskörper 2-n. Alkohol und beabsichtigte, die Analyse der einzelnen Schichten in Bezug auf ihren Alkoholgehalt durch Bestimmung ihres spezifischen Gewichts mittelst Pyknometer auszuführen. Aus dem bekannten ursprünglichen spezifischen Gewicht der Diffusionsflüssigkeit und seiner Abnahme durch den während

[1]) Das Mittel aus 11 untereinander ziemlich abweichenden Bestimmungen vor Einarbeitung in die Methode ergiebt: 1·577.

[2]) Das Mittel aus 8 vor Einarbeitung in die Methode erhaltenen untereinander abweichenden Bestimmungen ist: 0·805.

des Versuchs hineindiffundierten Alkohol war sodann der Gehalt der Schicht an letzterem zu berechnen[1]). Auf diese Weise fand ich für Alkohol in Wasser

$$D_{16^0} = 0{\cdot}78$$

als Mittel zweier Versuche.

Nun liess ich Alkohol in verschiedenen Salzlösungen diffundieren: es ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass bei einer Anzahl derselben nach der Diffusion die unterste, also am wenigsten Alkohol enthaltende Schicht trotz des unzweifelhaften Alkoholgehalts nicht nur nicht spezifisch leichter, sondern sogar schwerer geworden war. Bei den übrigen untersuchten Salzlösungen war die Abnahme der Dichte in derselben Schicht bedeutend geringer, als nach der in ihr anzunehmenden Alkoholmenge zu erwarten stand.

Folgende kleine Tabelle enthält die ursprünglichen und die nach der Diffusion ermittelten spezifischen Gewichte der Schichten I[2]).

Diffusionsflüssigkeit	Dichte vor der Diffusion	Dichte nach der Diffusion	Differenz 2)—1)	Dauer der Diffusion in Tagen
KJ	1·1188	1·1221	+ 0·0033	2·3
KBr	1·0838	1·0854	+ 0·0016	2·9
$NaBr$	1·0770	1·0791	+ 0·0021	3·0
$KC_2H_3O_2$	1·0459	1·0468	+ 0·0009	4·1
$Li\frac{SO_4}{2}$	1·0450	1·0455	+ 0·0005	5·0
$NaC_2H_3O_2$	1·0410	1·0406	— 0·0004	4·8
$NH_4\frac{SO_4}{2}$	1·0374	1·0377	+ 0·0003	3·3
NH_4NO_3	1·0314	1·0307	— 0·0007	3·3
$LiC_2H_3O_2$	1·0240	1·0237	— 0·0003	5·0
NH_4Cl	1·0155	1·0148	— 0·0007	3·1

Diese Erscheinung lässt sich offenbar nur dadurch erklären, dass das anfangs in allen Schichten gleichmässig verteilte Salz aus der zuerst den Alkohol allein enthaltenden (IV) hinaus diffundiert. Um dies zu prüfen, untersuchte ich den Salzgehalt in der Weise, dass ich die im Pyknometer zur Bestimmung der Dichte verwandte Quantität jeder Schicht in gewogenem Gefäss zur Trockne eindampfte. Das Gewicht des Salzes, dividiert durch das zugehörige Pyknometervolum ergiebt

[1]) Es ergab sich übrigens, dass auf diesem Wege der Alkoholgehalt in Salzlösungen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen war, weshalb ich auf die Erlangung der Alkoholdiffusionskoëffizienten verzichten musste.

[2]) Zur Bezeichnung vergi. die Vorbemerkungen zur Tabelle auf S. 253.

dann den Salzgehalt der Schichten. Das Mittel des Gehalts der vier Schichten muss das Äquivalentgewicht ergeben. So erhielt ich z. B. bei

	Schicht I	II	III	IV	Mittel	Äquiv.-Gew.
NH_4NO_3	81·63	80·62	78·96	77·62	79·7	80·0
NH_4Cl	54·75	54·01	52·48	51·13	53·1	53·5

Diese Zahlen genügen zum Beweis dafür, dass wirklich eine Diffusion des Salzes stattgefunden hat. Fragt man nun nach dem Grund derselben, so verlangt die Nernstsche Diffusionstheorie unbedingt, dass der osmotische Druck des gelösten Salzes in der alkoholhaltigen Schicht grösser sei, als in den wässrigen, damit obiges Phänomen zustande komme.

Es ist nun bekannt, dass das van't Hoffsche Gesetz der Proportionalität von Konzentration und osmotischem Druck in Lösungen um so weniger streng gültig ist, je konzentrierter sie sind. Der Druck wächst hier schneller als der Konzentration proportional. Diese Abweichungen finden sich vor allen bei Salzlösungen, abgesehen von den scheinbaren durch die Dissociation bedingten.

Denke ich mir also eine Salzlösung von solcher Konzentration, dass sie obigem Gesetz nicht mehr gehorcht, und setze einem bestimmten Volum derselben eine neue Menge desselben Salzes hinzu, die für sich in dem betreffenden Volum reinen Wassers gelöst einen nach obigem Gesetz normalen osmotischen Druck ergeben würde, so bewirkt diese selbe Menge in der gedachten Lösung einen Zuwachs des osmotischen Drucks grösser als der neu zugeführten Menge entspricht. Könnte nun nicht auch der Zusatz andersartiger Molekeln zu einer solchen Lösung einen solchen vergrösserten Zuwachs bedingen?

Tammann hat gelegentlich seiner Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass Mischungen von Kupfersulfat und Rohrzucker grösseren osmotischen Druck besitzen, als die Summe beider Komponenten [1]). Nun ist Rohrzucker ein solcher Körper, der beträchtliche Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz aufweist, die Erklärung also, dass der Zusatz von Kupfersulfat in ähnlicher Weise, wie der von weiterem Rohrzucker, wirke, ist nicht unwahrscheinlich [2]).

Die Anwendbarkeit der analogen Erklärung auf unsern Fall liess sich in erwünschter Weise dadurch erweisen, dass man die Gefrierpunktserniedrigungen von Mischungen von Alkohol und Salzlösungen, sowie ihrer Komponenten ermittelte. Da mir hierfür nur das allgemein ge-

[1]) Tammann, Diese Zeitschr. **9**, 107. 1892.

[2]) Tammann selbst schreibt dieses Phänomen einer Fähigkeit des Rohrzuckers zu, die Doppelmolekeln des Kupfersulfats zu teilen.

bräuchliche in 5° geteilte Beckmannsche Thermometer zur Verfügung stand, so konnte ich nicht Mischungen von 1-n. Salzlösungen und 2-n. Alkohol verwenden, wie sie bei den Diffusionsversuchen vorlagen, da diese über die Grenzen des Thermometers gehende Erniedrigungen ergeben hätten, sondern untersuchte die Verhältnisse bei $^1/_2$-n. Salzlösungen [1]) und 1-n. Alkohol, da ja eine hier sich zeigende Abweichung bei grösserer Konzentration nur grösser werden kann.

Die im folgenden mitzuteilenden Erniedrigungen sind die Mittelzahlen aus mindestens 3 innerhalb 0°.01 übereinstimmenden Beobachtungen:

$^1/_2$-n. KBr erniedrigt um	1°.710
1-n. C_2H_5OH [2]) „ „	1°.855
berechnet für $^1/_2$-n. KBr + 1-n. C_2H_6OH	3°.565
beobachtet für „ „ „ „	3°.902
Differenz:	0°.337

Nimmt man nun an, dass diese Differenz nur die Vergrösserung des osmotischen Drucks des $^1/_2$-n. KBr bedeute, da ja Alkohol bis in viel höhere Konzentrationen dem van't Hoffschen Gesetze folgt, so hat das $^1/_2$-n. KBr in 1-n. Alkohol einen nahezu 20% grösseren osmotischen Druck als in Wasser, muss folglich aus der Alkoholschicht nach unten diffundieren.

Da es mir vorläufig nur darauf ankommt, die, quantitativ übrigens ungemein komplizierte, Erscheinung dieser Art von Salzdiffusion qualitativ zu erklären, so genügt es, den anomalen Zuwachs des osmotischen Druckes für ein Salz (KBr) nachgewiesen zu haben.

In der Übertragung dieser Erfahrungen auf Gemische von Essigsäure und Salzlösungen liegt der Schlüssel zur Erklärung der anomalen Diffusionsgeschwindigkeiten der Essigsäure in Salzlösungen (vgl. Tabelle S. 255, 256). Ein dem obigen analoger Gefrierversuch ergab folgende Zahlen:

$^1/_2$-n. KBr. erniedrigt um	1°.710
1-n. CH_3COOH [2]) „ „	1°.756
berechnet für $^1/_2$-n. KBr + 1-n. CH_3COOH	3°.466
beobachtet für „ „ „ „	3°.619
Differenz:	0°.153

[1]) Die Salze zeigen schon bei dieser Konzentration erhebliche Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz.

[2]) Die Angabe der Normalität ist nur ungefähr richtig, jedoch die Konzentration hier und in der Mischung genau gleich.

Hier entspricht die Differenz, aus selbem Grunde wie oben nur auf $^1/_2$-n. KBr berechnet, einer Zunahme des osmotischen Drucks des Salzes von ca. 9% in 1-n. Essigsäure gegen die wässrige Lösung. Folglich muss auch bei den Essigsäurediffusionen Salz aus der Schicht IV nach oben diffundieren. Hierbei kann es sich nun ereignen, dass die oberen Schichten schwerer werden als die unteren, wenn nämlich der beschwerende Einfluss des hinaufdiffundierten Salzes den der unten befindlichen Essigsäure überwiegt. Dies wird natürlich um so eher stattfinden, je höher das spezifische Gewicht der Diffusionsflüssigkeit ist, während dieser Fall bei den das spezifische Gewicht nur wenig erhöhenden Salzen nicht einzutreten braucht. Wenn nun die oberen Schichten schwerer werden als die unteren, so müssen Differentialströmungen auftreten, deren Ergebnis sein muss, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten sich zu gross ergeben. Wenn wir also die in Tab. S. 255, 256 gegebenen Zahlen der relativen Diffusionsgeschwindigkeiten nach der Dichte der Diffusionsflüssigkeiten anordnen, so werden, die Ammoniakdiffusionen ohne ähnliche Störung verlaufend vorausgesetzt, die Essigsäurezahlen mit den Ammoniakzahlen bis zu einem gewissen spezifischen Gewicht übereinstimmen, bei den höheren aber sämtlich von diesen nach oben abweichen.

Bei den Ammoniakdiffusionen, wo die Schicht des Diffusionskörpers oben liegt, kann, bei einem ähnlichen Effekt desselben auf den osmotischen Druck des Salzes der Diffusionsflüssigkeit, dieses nur nach unten sich konzentrieren, also keine Strömungen veranlassen. Es würde dann nur die innere Reibung in den Schichten sich ändern, und dass dies sehr wenig sein muss, geht daraus hervor, dass erstens die Zunahme des osmotischen Druckes in der ammoniakalischen Schicht, nach dem folgenden Gefrierversuch, kaum halb so gross sein kann, wie bei Essigsäure, ferner die Ammoniakdiffusionen im allgemeinen nur halb so viel Zeit beanspruchen, wie die der Essigsäure.

Die Gefrierversuche ergeben für

$^1/_2$-n. KBr	1°·710	Erniedrigung
1-n. NH_3[1])	1°·369	
berechnet für $^1/_2$-n. KBr + 1-n. NH_3	3°·079	
beobachtet für „ „ „	3°·156	
Differenz:	0°·077	

Um die Salzverteilung bei einer Ammoniakdiffusion direkt zu prüfen, dampfte ich den Inhalt der 4 Schichten eines in gewöhnlicher Weise

[1]) Vergl. Anmerk. 2, S. 259.

angesetzten Versuchs 1-n. NH_3 in 1-n. KJ nach 0·958 Tagen ein und fand in Schicht I : 165·3 II : 165·3 III : 165·2 IV : 165·1 gr pro Liter entsprechenden Salzgehalt. Die geringen Abweichungen liegen innerhalb der Wägefehlergrenze.

Es ist somit erwiesen, dass die Ammoniakdiffusionen, wenigstens innerhalb der Versuchsfehler, reine Erscheinungen sind, also im Vergleich mit den Essigsäurediffusionen als normal angenommen werden können.

In folgender Tabelle stelle ich die Zahlen der in Kolumnen III, IV und V von Tabelle S. 255, 256 sich findenden relativen Diffusionsgeschwindigkeiten und der Fluidität zusammen, geordnet nach der Dichte der Diffusionsflüssigkeiten (vgl. S. 251, 252).

	Relative Diffusionsgeschwindigkeit		
in 1-n. von	NH_3 und	CH_3COOH	Fluidität
NH_4Cl	97·8	—	102·2
$LiCl$	90·8	89·2	86·8
$LiC_2H_3O_2$	—	70·8	67·0
NH_4NO_3	101·3	—	105·0
$NH_4\frac{SO_4}{2}$	88·3	—	90.8
$NaCl$	94·8	94·2	92·75
$NaC_2H_3O_2$	—	74·7	71·75
$Li\frac{SO_4}{2}$	80·6	110·9	77·0
KCl	96·8	102·1	102·5
$KC_2H_3O_2$	—	82·3	80·45
$NaNO_3$	94·9	98·3	94·7
KNO_3	101·6	103.3	103·6
$Na\frac{SO_4}{2}$	83·8	156·7	81·45
$Na\frac{S_2O_3}{2}$	86·7	—	85·2
$K\frac{SO_3}{2}$	—	177·5	90·4
$NaBr$	92·4	116·5	95·5
KBr	103·5	113.7	105·5
KJ	106·7	153·6	109·5

Betrachtet man nun den Teil der Tabelle von NH_4Cl bis $NaC_2H_3O_2$, so findet man die Essigsäurezahlen entweder, wo gleichzeitige Versuche vorhanden, innerhalb der Versuchsfehler mit den Ammoniakzahlen übereinstimmend oder nicht mehr von der Fluiditätszahl verschieden, wie alle Ammoniakzahlen von diesen abweichen. Bei allen folgenden, d. h. dichteren Diffusionsflüssigkeiten sind die Abweichungen von den Ver-

gleichszahlen beträchtlich, mit Ausnahme des $KC_2H_3O_2$, worauf ich gleich zurückkomme.

Es war nun interessant genug, die Diffusion der Essigsäure in einer unterhalb der $NaC_2H_3O_2$-Grenze, derselben aber möglichst nahe liegenden Salzlösung genauer zu untersuchen. $NaC_2H_3O_2$ selbst war aus gleich zu besprechenden Gründen nicht so geeignet, wie $NaCl$. Nach den vorigen Überlegungen liess sich hier erwarten, dass zwar infolge der stattgehabten Salzdiffusion die oberen Schichten grösseren Salzgehalt aufweisen würden, als die unteren, trotzdem aber, infolge des kompensierenden Einflusses der Essigsäure, höchstens gleiches, oder noch ein wenig geringeres spezifisches Gewicht haben müssten:

In Cylinder 6 diffundierte während 2·7875 Tagen 1-n. CH_3COOH in 1-n. $NaCl$, danach ergab

Schicht	Salzgehalt in g pro Liter	Spez. Gew.
I.	59·15	1·0420
II.	58·81	1·0428
III.	58·53	1·0430
IV.	57·91	1·0433

Mittel: 58·6 (Äquiv. Gew. = 58·5).

In der Reihe der spezifisch schweren Salze[1]), bei denen die Gründe der Abweichungen nun klargelegt sein dürften, finden sich erstens $KC_2H_3O_2$ ohne Abweichung und zweitens sämtliche Sulfate, bei welchen die Abweichungen ganz bedeutend grösser sind, als bei den übrigen untersuchten Salzen.

Der regelmässige Gang der Essigsäure im Kaliumacetat ist erklärt, wenn der osmotische Druck derselben in Essigsäure nicht grösser ist, als in Wasser, in welchem Falle natürlich kein $KC_2H_3O_2$ in die Höhe diffundiert.

Die Gefrierpunktsversuche ergaben sogar eine kleine Abnahme der Erniedrigung durch die Mischung gegen den aus den Komponenten berechneten Wert:

---

[1]) Herrn Dr. Arrhenius verdanke ich die folgenden Daten seiner, diese Zeitschr. **10,** 60, erwähnten Versuche mit Essigsäure in:

H_2O: $D_{13°9} = 0·766$, 1-n. $Na\frac{SO_4}{2}$: $D_{12°9} = 1·20$, 1-n. $(MgSO_4)^1/_2$: $D_{12°9} = 1·005$,

1-n. $(BaCl_2)^1/_2$: $D_{13°8} = 1·30$, 2-n. $(CaCl_2)^1/_2$: $D_{13°8} = 0·759$, 1-n. $(CaCl_2)^1/_2$: $D_{12°9} = 0·712$

deren scheinbar unregelmässige Resultate sich ebenfalls aus obigen Überlegungen erklären.

$^1/_2$-n. $KC_2H_3O_2$	erniedrigte um	1°·916
1-n. CH_3COOH[1])	„ „	1°·964
berechnet $^1/_2$-n. $KC_2H_3O_2$ + 1-n. CH_3COOH		3°·880
beobachtet „ „	„ „	3°·853
	Differenz:	— 0°·027

Den grossen Abweichungen der Sulfate müssen ebenso besonders grosse Gefrierpunktsdepressionen über die Summe beider Komponenten hinaus korrespondieren:

$^1/_2$-n. $Li\frac{SO_4}{2}$	erniedrigt um	1°·136
1-n. CH_3COOH[1])	„ „	1°·756
berechnet für $^1/_2$-n. $Li\frac{SO_4}{2}$ + 1-n. CH_3COOH		2°·892
beobachtet für „ „	„ „	3°·169
	Differenz:	0°·277

Als Zunahme des osmotischen Drucks des Salzes allein ergiebt diese Differenz gegen die wässrige Lösung in 1-n. Essigsäure ungefähr 25%, während bei KBr die entsprechende Zahl nur 9% war.

Die Annahme, dass diese Zahlen bei Salzen von gleichem Typus, wenn nicht gleich, so doch von gleicher Grössenordnung seien, dürfte kaum Bedenken erregen.

Aus allen diesen Erörterungen folgt nun in Bezug auf die im vorigen gegebenen Ziffern über den Einfluss des Salzgehalts auf die Diffusionsgeschwindigkeit, dass die Ammoniakdiffusionen sämtlich, von den Essigsäurediffusionen nur die in den Acetaten reine Erscheinungen sind.

Vergleicht man nun diese Ziffern mit den entsprechenden Fluiditätszahlen, so erkennt man einerseits wohl eine recht nahe Parallelität, so dass die Reihenfolge der Salze nach beiden Zahlen nahezu dieselbe ist, andrerseits sieht man aber auch, dass sich keine einfache mathematische Beziehung zwischen beiden Grössen finden lässt, die die Experimente innerhalb der Versuchsfehler wiederzugeben im stande wäre. Allenfalls lässt sich konstatieren, dass die Zahlen für die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Einheit (in obigen Tabellen = 100) im allgemeinen näher liegen, als die entsprechenden Fluiditätszahlen.

Um den Einfluss zu zeigen, welchen die Anwendung der Zahl der relativen Diffusionsgeschwindigkeit auf die Korrektion des aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrades ausübt, diene folgende kleine Tabelle, die neben der Formel der 1-normalen Salzlösung unter „unkorr." die aus Kohlrauschs Zahlen (Wied. Ann. **26**, 195) direkt

[1]) Vergl. Anmerk. 2, S. 259.

berechneten, unter „korr." die mit obiger Korrektion versehenen Dissociationsgrade in Prozenten enthält:

1-n.	unkorr.	korr.
KCl	76·7	78·5
$NaCl$	67·5	71·2
$LiCl$	62·7	69·0
KNO_3	62·3	61·3
$NaNO_3$	63·3	66·7

Erst aus Vergleichung mit nach anderen Methoden gemachten Bestimmungen wird sich ergeben, inwieweit die Einführung dieser Korrektion berechtigt ist. Ihr ziemlich beträchtlicher Einfluss ist evident.

Zum Schluss sei es mir gestattet, die in vorliegendem gewonnenen wichtigeren Resultate kurz zusammenzufassen:

1. Durch einen Salzzusatz wird die Fluidität des Wassers im allgemeinen stärker, aber in derselben Richtung geändert, wie sein Reibungswiderstand gegen diffundierende Molekeln.

2. Zur Untersuchung der relativen Diffusionsgeschwindigkeiten in Salzlösungen eignen sich gut nur solche Diffusionskörper, deren Zusatz zur Diffusionsflüssigkeit den osmotischen Druck des in ihr enthaltenen Salzes nicht ändert, weniger gut noch solche, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist, die aber vermöge ihres spezifischen Gewichts über die reine Diffusionsflüssigkeit schichtbar sind.

3. Der osmotische Druck von gelösten Körpern kann auch durch Zusatz von andersartigen Molekeln vergrössert werden.

Die Verfolgung dieser letzten Thatsache[1]) dürfte voraussichtlich in der Erforschung der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper, d. h. des quadratischen Gliedes, der kürzlich von Arrhenius[2]) gegebenen Formel $\pi = AK + BK^2$ eine wichtige Rolle spielen, doch müssen erst die Verhältnisse bei einheitlichen Lösungen klargelegt werden, ehe die Inangriffnahme dieses komplizierten Phänomens sicher eine theoretische Förderung verspricht.

[1]) Inzwischen angestellte Versuche über Lösungen von Mischungen von Nicht-Elektrolyten ergaben auch hier in vielen Fällen eine bedeutend grössere Gefrierpunktserniedrigung als die Summe der Komponenten.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **10**, 64. 1892. Bihang d. Stockh. Akad. **18**, Afd. 1, Nr. 8, S. 18. 1892.

Über graphochemisches Rechnen.

Teil IV: Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen bei der englischen Kupferarbeit.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

I. Einleitende Bemerkungen.

In der Mitteilung: Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen[1]) habe ich den Zusammenhang zwischen Qualität und Quantität bei den chemischen Vorgängen untersucht. Die Ergebnisse der Betrachtung sind dann von mir bei den Studien zur Graphochemie[2]) in Anwendung gebracht. Es ist nun meine Absicht an weiteren Beispielen zu zeigen, dass die ermittelte Beziehung sehr allgemein anzuwenden ist und dass es nicht mehr angeht, bei der Darstellung chemischer Vorgänge auf die gewonnene Erkenntnis zu verzichten.

Der anorganische Teil der chemischen Technologie giebt uns mehrere geeignete Beispiele. Bei ihnen handelt es sich um eine Beschickung aus drei und mehr Substanzen, deren Quantitätsverhältnisse innerhalb gewisser Grenzen abändern können. Wenn man dabei nicht ganz bestimmte Beschickungen, sondern den allgemeinen Fall ins Auge fassen will, so darf man für die chemischen Gesamtvorgänge die Umsetzungsgleichungen nicht mit bestimmten Zahlen schreiben, sondern man muss für die Quantitäten der beteiligten Stoffe Buchstabenwerte einführen. Nur für einzelne Teile des Gesamtvorgangs kann man Umsetzungsgleichungen der gewöhnlichen Art aufstellen. „Es verlaufen," wie Ostwald[3]) mit Recht in Bezug auf die chemischen Umsetzungen hervorhebt, „fast immer mehrere Vorgänge gleichzeitig, und nur wenn einer derselben allen anderen numerisch stark überlegen ist, entsteht ein scheinbar einfacher Vorgang."

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 682—684.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 454—458, 631—633.

[3]) Ostwald, Grundriss d. allgem. Chemie. 2. Aufl. 1890. S. 295.

Für die Theorie der Ausbeute ist dieser Punkt besonders zu beachten, und es hat auch neuerdings C. A. Bischoff für das Gebiet der organischen Chemie in dem neubegründeten Jahrbuch der Chemie von R. Meyer mit Nachdruck darauf hingewiesen. Ich glaube, dass die mathematische Betrachtung in der von mir angedeuteten Art auch für die Erkenntnis der Umsetzungen bei den Kohlenstoffverbindungen von Vorteil sein wird. Im allgemeinen wird jedoch die Qualität des Vorgangs, deren Kenntnis für unsere Betrachtung gegeben sein muss, für die Umsetzungen der anorganischen Verbindungen sicherer zu erreichen sein als für die organischen, weil die qualitative Analyse von Gemengen organischer Verbindungen[1]) erst in der Entwicklung begriffen ist.

II. Die Kennzeichnung der Kupferarbeit bis zur Rohsteinbildung.

Für die Kupfergewinnung kommen vorzugsweise die sulfidischen Erze in Betracht. Für Deutschland ist das wichtigste Kupfererz der Kupferkies Cu_2S, Fe_2S_3, über dessen Konstitution und Synthese wir R. Schneider[2]) eine wertvolle Arbeit verdanken.

Die Kupfererze, die sich für eine Verhüttung auf trocknem Wege eignen, werden vor der eigentlichen Verarbeitung einem vorbereitenden Rösten unterworfen. Die Sulfide gehen dabei zum Teil in Sulfate über, die sich weiter in Oxyde und schwefelige Säure zersetzen. Da das Eisensulfat leichter zerfällt als das Kupfersulfat, so brauchen wir das Eisen nur in den beiden Formen: Fe_2O_3 und FeS zu berücksichtigen, dagegen das Kupfer in den drei Verbindungsformen: Cu_2S, $CuSO_4$ und CuO. Die Menge des letzteren kann durch Zumischung oxydischer Kupfererze gesteigert werden. In dem Röstgut können natürlich in kleinen Mengen auch noch andere Metalle (Blei, Zink und Silber), sowie Teile der Gangart auftreten. Von diesen Bestandteilen müssen wir jedoch bis auf die Kieselsäure absehen.

Die Verarbeitung des Röstgutes erfolgt bei dem deutschen Verfahren in Schachtöfen, bei dem englischen dagegen in Flammenöfen. Doch sind neuerdings nach Kollbeck[3]) grade die bedeutenderen deutschen Hütten für die „Konzentrationsarbeiten“ für die Anreicherungsarbeiten zum Flammenofenbetrieb übergegangen.

Aus dem Röstgut bildet sich sowohl bei dem deutschen, als auch

[1]) Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. 2. Aufl. 1890.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **38**, 55. 1888.
[3]) Ost, Technische Chemie 1890, S. 612.

bei dem englischen Verfahren[1]) der sog. Stein (Rohstein, Broncestein). Seine Zusammensetzung kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Nach den Rohstein-Analysen, die im Lehrbuch der anorganischen Chemie von Graham-Otto zusammengestellt sind (5. Aufl. **2**, 3, 910), ergiebt sich folgendes Bild:

Kupfer	8 — 62%	
Eisen	62 — 11%	
Schwefel	24 — 27%	
Fremdmetalle	6 — 0%	
	100	100

Das Kupfer befindet sich im Rohstein im wesentlichen im Zustand von Cu_2S, das Eisen in dem Zustand von FeS. Man kann sich von diesen Verhältnissen durch das graphische Verfahren eine klarere Vorstellung verschaffen. Durch den Prozentsatz x des Kupfers und den Prozentsatz y des Eisens ist der graphische Ort eines jeden Rohsteins eindeutig bestimmt. Für alle Rohsteine, bei denen der Gehalt an fremden Metallen nur unbedeutend ist, lässt sich in demselben graphischen Felde auch die atomistische Zusammensetzung der Rohsteine zur Anschauung bringen, indem man die beiden Strahlenbüschel einzeichnet, die das Verhältnis von $Cu:Fe$ bezw. die Anzahl der Schwefelatome angeben.

III. Die Umsetzungsgleichung für die Umbildung von Röstgut zu Rohstein.

Sobald das Röstgut in den Flammenofen eingebracht und auf der Herdsohle ausgebreitet ist, werden die Arbeitsthüren geschlossen. Durch die allmähliche Steigerung der Hitze schmilzt die Beschickung, und nun beginnen die rohsteinbildenden Umsetzungen. Wir betrachten hier zunächst den Gesamtvorgang. Da der Grad der Abröstung verschieden ist, so müssen wir die Umsetzungsgleichung algebraisch schreiben.

Röstgut — Rohstein — Nebenstoffe

$$\left.\begin{matrix} m\,Cu_2S + n\,CuSO_4 + p\,CuO \\ q\;FeS \qquad\qquad + r\,Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} [u\,Cu_2S] + v\,SO_2 \\ [u'\,FeS] + w\,FeO \end{matrix}\right\}$$
$$w'\,SiO_2 \qquad\qquad w'\,SiO_2$$

Von der Kieselsäure SiO_2, die zur Verschlackung des Eisenoxyduls FeO notwendig ist, können wir wegen der Einfachheit ihrer Rolle für unsere Betrachtung absehen.

---

[1]) Vergl. Wagner-Fischer, Chemische Technologie. 12. Aufl. S. 60—61.

Es beteiligen sich dann an dem Vorgange vier Grundstoffe: *Cu*, *Fe*, *S* und *O*. Ihrer Anzahl kommt die Anzahl der entstehenden Verbindungen gleich. In diesem Falle sind aber die Quantitätsverhältnisse der letzteren aus der Qualität des Vorgangs und aus der Quantität in der Beschickung eindeutig bestimmt, wie ich an dem angeführten Ort gezeigt habe.

Es gelten nämlich auf Grund der allgemeinen Umsetzungsgleichung zwischen den Quantitätsfaktoren folgende Bedingungsgleichungen:

$$2m + n + p = 2u \quad \text{(für } Cu\text{)} \quad \text{(I)}$$

$$q + 2r = u' + w \quad \text{(für } Fe\text{)} \quad \text{(II)}$$

$$m + n + q = u + u' + v \quad \text{(für } S\text{)} \quad \text{(III)}$$

$$4n + p + 3r = 2v + w \quad \text{(für } O\text{)} \quad \text{(IV)}$$

Fassen wir u, u', v und w als die Unbekannten auf, so gehen die vier Bedingungsgleichungen in vier Bestimmungsgleichungen mit vier Unbekannten über. Die Unbekannte u ist unmittelbar aus den Beschickungswerten gegeben. Nächst u kommt besonders der Wert u' in Betracht. Die Auswertung ergiebt

$$u' = -n - {}^2/_3 p + q - {}^1/_3 r. \quad \text{(V)}$$

Durch u' ist dann leicht w zu bestimmen und schliesslich auch v.

In dem Grenzfall, dass $u = u'$ oder $u - u' = 0$, hat der Rohstein die Zusammensetzung Cu_2S, FeS. — Je nachdem die Differenz positiv oder negativ ist, überwiegt das Kupfer oder das Eisen.

Die Grenzfallbetrachtungen für v und w haben keine rechte Bedeutung. Aus Gleichung (I) und (V) ergiebt sich für den Grenzfall $u = u'$ leicht die folgende Bedingungsgleichung zwischen den fünf Beschickungswerten:

$$6m + 9n + 7p - 6q + 2r = 0. \quad \text{(VI)}$$

IV. Graphische Erläuterungen für den Hauptgrenzfall.

1. Das gewöhnliche Verfahren der graphischen Darstellung in der Ebene kann höchstens die Beziehungen von drei Veränderlichen zur Anschauung bringen, von denen zwei unabhängig voneinander sind. Bei ternären Beschickungen, bei denen drei Werte voneinander unabhängig sind, kann man sich dadurch helfen, dass man die Menge eines Bestandteils konstant setzt, da es ja nur auf das Verhältnis der Bestandteile ankommt.

In der Gleichung (VI) haben wir jedoch fünf Veränderliche, von denen je vier als Unabhängige den fünften Wert bestimmen. Herr Prof. Ostwald hatte die Güte mich auf die Verfahren aufmerksam zu

machen, die es gestatten auch die Beziehungen von mehr als drei Veränderlichen graphisch darzustellen. Die Verfahren finden sich in der „Nomographie" von d'Ocagne[1]). Ich erfülle gleich an dieser Stelle die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald für seine Ratschläge, sowie für das Interesse, das er meinen Arbeiten zuzuwenden die Freundlichkeit hatte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Das Verfahren, das d'Ocagne bei drei und mehr Veränderlichen besonders anwendet, ist begründet in den Eigenschaften eines dreistrahligen Axensystems, wie es bei der Basis eines hexagonalen Krystalls allgemein angewandt wird. Die Betrachtung, die zu den hexagonalen graphischen Schemata, zu den „abaques hexagonaux" führt, verlässt jedoch den Boden der Parallelkoordinaten. Es erschien mir aber zweckmässig, jenen Boden so lange als möglich zu behaupten. Wie das folgende Beispiel zeigt, lassen sich in der That auch mit Parallelkoordinaten die Beziehungen von fünf Veränderlichen in der Ebene darstellen. Die bezüglichen Figuren sind leichter zu entwerfen, als bei Anwendung des hexagonalen Schemas. Das ganze Verfahren ist überhaupt einfacher.

2. Um in der Gleichung (VI) die negativen Zeichen zu vermeiden, schreiben wir sie in der Form

$$6m + 9n + 7p + 2r = 6q. \qquad \text{(VII)}$$

Wenn es nur darauf ankommt, den Wert von $6q$ konstant zu erhalten, so ist es offenbar möglich die Summe von $6m + 9n$ durch entsprechende andere Kombinationen zu ersetzen. Ebenso bei $7q + 2r$. Wir führen deshalb für jene Summen zwei Hilfsunbekannte x und y ein, setzen jedoch, um zu einfacheren Zahlenverhältnissen zu kommen, den Faktor 6 hinzu:

$$6m + 9n = 6x \qquad \text{(VIII)}$$

$$7q + 2r = 6y \qquad \text{(IX)}$$

$$6x + 6y = 6q. \qquad \text{(X)}$$

Die Beziehungen zwischen den drei Veränderlichen der Gleichung (VIII) lassen sich in der schon früher angewandten Weise graphisch zur Darstellung bringen, ebenso die Beziehungen zwischen q, r und y. Die Gleichung (X) würde ein drittes graphisches Schema ergeben. Alle drei Schemata lassen sich jedoch ohne Beeinträchtigung der Deutlichkeit vereinigen, gleichsam aneinander legen. Die Gleichung (X) mag als Hauptgleichung gelten. Die Gleichung (VIII) ist mit ihr durch das x

[1]) Les calculs usuels effectués au moyen des abaques. Paris 1891. Gauthier-Villars et fils.

verbunden. Die Koordinatensysteme der beiden Gleichungen verhalten sich dadurch etwa wie die beiden Teile eines Zwillingskrystalls. Entsprechend liegen die Verhältnisse für (IX) und (X). Um einen besseren Überblick zu erhalten, ist es nötig die Gleichungen auf die Parameterform der geraden Linien zu bringen.

$$\frac{x}{q} + \frac{y}{q} = 1, \qquad \text{(Xa)}$$

$$\frac{m}{-1{\cdot}5\,n} + \frac{x}{1{\cdot}5\,n} = 1, \qquad \text{(VIIIa)}$$

$$\frac{p}{-2r:7} + \frac{y}{2r:6} = 1. \qquad \text{(IXa)}$$

3. Für die Einzeichnung ergeben sich auf Grund des vorstehenden drei selbständige Felder AOB, BOC, AOD. Die Parallelkoordinaten sind in allen dreien gleichmässig.

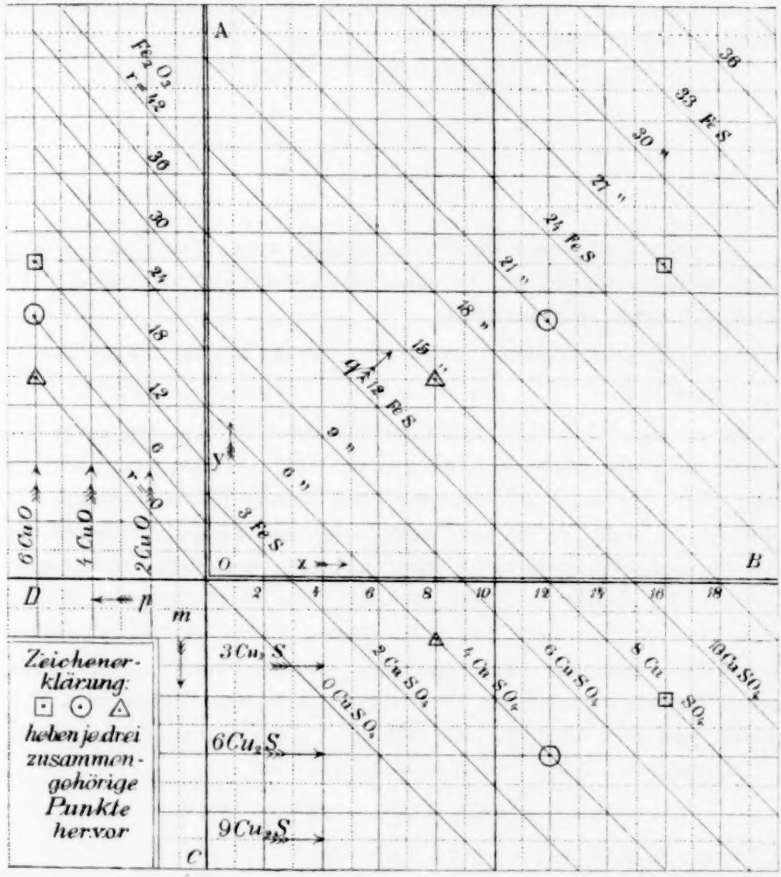
Da die Werte von m, n, p, q und r als Quantitätsfaktoren von Molekülen und folglich auch die Werte von x und y nur positiv sein können, so ist die Einzeichnung der Linienverbände so vorzunehmen, dass nur die Teile im positiven Felde des Koordinatensystems zur Ausführung gelangen. Der negative Teil der x-Axe gilt gleichzeitig als positiver Teil der p-Axe, der negative Teil der y-Axe als positiver Teil der m-Axe und umgekehrt, wie aus der Figur ersichtlich ist. Um von den Gleichungen (VIIIa—Xa) zu bestimmten Geraden zu kommen, muss man natürlich für die im Nenner auftretenden Buchstabenwerte bestimmte Zahlen setzen. Um in der Figur Undeutlichkeiten zu vermeiden, sind für q folgende Werte ausgewählt.

3 . . 6 . . 9 . . 12 . . 15 . . 18 . . 21 . . 24 . . 27 . . 30 . . 33 . . . .

Die Werte von n müssen, wenn der Nenner eine ganze Zahl werden soll, Vielfache von 2 sein. Die Geraden der Gleichung (IXa) zeichnet man am besten ein, wenn man p konstant $= 6$ setzt; dann ist $y = 7 + r:3$. Ganze Zahlen für y erhält man, wenn r Vielfache von 3 sind. In der Figur sind nur die Vielfachen von 6 vertreten.

Wir erhalten so in den drei verschiedenen Feldern drei Scharen von Parallelen, die mit den Axen einen schiefen Winkel bilden. Im Felde AOB und BOC haben sie genau dieselbe Neigung von 45^0. In dem Felde AOD ist der Winkel etwas anders. Das Auftreten dieser einfachen Beziehungen hängt mit dem Faktor 6 in den Gleichungen (VIII—X) zusammen. Wir wollen jene Linien kurz als Diagonalen bezeichnen.

4. Aus dem graphischen Schema können wir nun die besonderen Fälle der allgemeinen Umsetzungsgleichung für den Hauptgrenzfall einfach ablesen. Wählen wir z. B. in den beiden Nebenfeldern BOC und AOD zwei bestimmte Punkte aus, so ist der zugehörige Punkt in



Graphische Erläuterung in Parallelkoordinaten bei fünf Veränderlichen für die Veränderungsfähigkeit des Röstgutes für den Hauptgrenzfall.

dem Hauptfelde AOB eindeutig bestimmt durch den Schnittpunkt der beiden Senkrechten, die von jenen beiden Punkten aus auf die x- und y-Axe gefällt werden. Aus den Koordinaten bezw. aus den „Diagonalen“ jener drei zusammengehörigen Punkte ergeben sich leicht die zugehörigen Zahlenwerte. Man kann natürlich ebenso gut von einem Punkte im

Hauptfelde ausgehen und zu jedem x und jedem y die zugehörigen Werte in den Nebenfeldern aufsuchen. Es ist dabei die Nebenbedingung zu erfüllen, dass alle Beschickungswerte, bezw. $6x$ und $6y$ ganze Zahlen sind. Ohne diese Beschränkung würde die Anzahl der möglichen Kombinationen noch viel bedeutender sein.

Es mögen hier einige Beispiele folgen, die auf graphischem Wege gewonnen worden sind.

	Cu_2S	$CuSO_4$	CuO	FeS	Fe_2O_3
	m	n	p	q	r
1)	6	4	6	21	6
2)	4	8	6	27	12
3)	2	4	6	15	0

In jeder Reihe sind die Zahlenverhältnisse so, dass keine weitere Vereinfachung möglich ist. Für den Fall 1) würde die vollständige Umsetzungsgleichung folgende sein.

$$\left.\begin{matrix} 6\,Cu_2S + 4\,CuSO_4 + 6\,CuO \\ 21\,FeS \qquad\qquad + 6\,Fe_2O_3 \end{matrix}\right| = \left|\begin{matrix} 11\,Cu_2S + 9\,SO_2 \\ 11\,FeS + 22\,FeO \end{matrix}\right. \qquad \text{(XI)}$$

Wenn man ohne das graphische Verfahren zu den obigen und den anderen möglichen Zahlenwerten kommen will, so muss man die Gleichung (VI) als diophantische Gleichung behandeln, was ziemlich umständlich ist, dabei jedoch alle negativ-zahligen Lösungen ausschliessen. Wie das obige Beispiel zeigt, lässt sich das Verfahren des graphochemischen Rechnens, also auch auf ein Gebiet anwenden, das bei der Lehre von den Umsetzungsgleichungen häufig in Betracht kommt.

5. Die Gleichung (VI) lässt sich natürlich auch in den prozentischen Massstab umrechnen. Die dafür notwendigen Zahlen und Werte ergeben sich aus folgender Aufstellung, in der für die Atomgewichte die abgerundeten Zahlen zu Grunde gelegt sind.

	Cu_2S	$CuSO_4$	CuO	FeS	Fe_2O_3
Prozente	a	b	c	d	e
Molekulargewichte	158	159	79	88	160

Es ist dann, wenn h eine Hilfsunbekannte bedeutet,

$$\frac{158\,m}{a} = \frac{159\,n}{b} = \frac{79\,p}{c} = \frac{88\,q}{d} = \frac{160\,r}{e} = h. \qquad \text{(XII)}$$

Aus (XII) lassen sich mit Hilfe von h leicht die Werte für m, n, p, q und r berechnen und in die Gleichung (VI) einführen. Da alle Glieder den Wert h enthalten, so lässt er sich wegheben, und es ergiebt sich die Beziehung:

$$\frac{6a}{158}+\frac{9b}{159}+\frac{7c}{79}-\frac{6d}{88}+\frac{2e}{160}=0. \qquad \text{(XIII)}$$

Es ist damit der Zusammenhang zwischen der prozentischen Zusammensetzung und dem Gange der Umsetzung für den Hauptgrenzfall bestimmt nachgewiesen. Es lässt sich das natürlich auch für jeden anderen Fall durchführen. Für einen etwaigen Gehalt an Fremdmetallen sind die entsprechenden Korrektionen anzubringen.

V. Die Einzelvorgänge bei der Rohsteinbildung im Flammenofenbetrieb.

1. Die allgemeine Umsetzungsgleichung für die Rohsteinbildung kann uns natürlich keinen Aufschluss darüber geben, wie jede der fünf Verbindungen auf die andere einwirkt. Um dies zu erläutern, müssen wir Einzelgleichungen aufstellen. Für die Einwirkung der Kupferverbindungen aufeinander können wir folgende drei Gleichungen aufstellen (vgl. Ost, a. a. O. S. 613):

$$Cu_2S+2\,CuO=4\,Cu+SO_2, \qquad \text{(XIV)}$$

$$Cu_2S+CuSO_4=3\,Cu+2\,SO_2, \qquad \text{(XV)}$$

$$Cu_2S+2\,CuSO_4=2\,Cu_2O+3\,SO_2. \qquad \text{(XVI)}$$

Durch diese Vorgänge kommen zwei weitere Substanzen, das metallische Kupfer und das Kupferoxydul, als Agentien in den Vorgang hinein. Ihre Wirkung macht sich bei dem Schwefeleisen geltend.

$$Cu_2O+FeS=Cu_2S+FeO, \qquad \text{(XVII)}$$

$$Cu_2+FeS=Cu_2S+Fe. \qquad \text{(XVIII)}$$

Der letzte Vorgang lässt sich als eine umgekehrte Niederschlagsarbeit kennzeichnen. Während sonst das Eisen dazu dient andere Metalle, z. B. Blei und Antimon aus ihren Verbindungen mit Schwefel frei zu machen, wird hier das Eisen durch das Kupfer frei gemacht. Das so entstandene Eisen wirkt auf das Eisenoxyd des Röstgutes in folgender Weise ein:

$$Fe_2O_3+Fe=3\,FeO. \qquad \text{(XIX)}$$

Es bleiben jetzt nur noch zwei Reaktionen zu erwähnen:

$$3\,Fe_2O_3+FeS=7\,FeO+SO_2 \qquad \text{(XX)}$$

und

$$6\,CuO+4\,FeS=3\,Cu_2S+4\,FeO+SO_2. \qquad \text{(XXI)}$$

2. Wir haben nun oben bei der Betrachtung des Gesamtvorgangs stillschweigend vorausgesetzt, dass ein Teil dieser Reaktionen sich gegenseitig aufhebt, so dass kein freies Kupfer, kein freies Eisen auftritt.

In gewissen Fällen ist dies jedoch sehr wohl möglich. Die Bildung von freiem Eisen ist keineswegs erwünscht. Der Hüttenmann sucht die Bildung der „Eisensauen" zu vermeiden.

Zur Ausscheidung von metallischem Kupfer kommt es, wenn der Betrieb bis zur Bildung des Blasenkupfers (blistered copper) gediehen ist.

Sobald das Eisen bis auf einen kleinen Rest verschlackt ist, wirken Cu_2S, CuO und etwa noch vorhandenes $CuSO_4$ im Sinne der Gleichungen (XIV—XVI) aufeinander ein. Alle drei Vorgänge können als nebeneinander verlaufend gedacht werden. Wir müssen dann zur algebraischen Schreibweise übergehen.

$$m\,Cu_2S + n\,CuSO_4 + p\,CuO = u\,Cu + v\,Cu_2O + w\,SO_2. \quad \text{(XXII)}$$

Da die Anzahl der beteiligten Grundstoffe gleich ist der Anzahl der entstehenden Substanzen, so ist der Spielraum der Beschickung eindeutig aus der Qualität des Vorgangs bestimmt. Es gelten folgende Gleichungen:

$$2m + n + p = u + 2v \quad \text{(für } Cu\text{)} \qquad \text{(XXIII)}$$

$$4n + p = v + 2w \quad \text{(für } O\text{)} \qquad \text{(XXIV)}$$

$$m + n = w. \quad \text{(für } S\text{)} \qquad \text{(XXV)}$$

Hier ergeben sich zwei wesentliche Grenzbedingungen, nämlich dass $u = 0$ und dass $v = 0$ wird. Um den Spielraum der Beschickung graphisch darstellen zu können, setzen wir m konstant, etwa $= 1$. Dann ergiebt sich für den Fall, dass $u = 0$ wird, die Gleichung

$$\frac{n}{2} + \frac{p}{6} = 1.$$

Für $v = 0$ gilt die Gleichung:

$$\frac{n}{1} + \frac{p}{2} = 1.$$

Der Spielraum für die Quantitätsverhältnisse der Beschickung ist also ein Trapezoid.

Referate.

66. Über den Einfluss der Alkalien und der Säuren auf die Bestimmung des osmotischen Druckes mittelst roter Blutkörperchen von H. J. Hamburger (Rec. trav. Pays-Bas **11**, 61—75. 1892). In Fortsetzung seiner früheren Versuche (**6**, 318) stellt der Verf. fest, dass die Konzentration einer Kochsalzlösung, bei welcher eben Austritt des roten Farbstoffes erfolgt, grösser ist, wenn die Blutkörperchen vorher mit sehr verdünnter Säure behandelt waren, und kleiner nach der Vorbehandlung mit Alkalien. Gleichzeitig geht bei der Säurewirkung Eiweiss aus den Körperchen heraus, und Chlorverbindungen gehen hinein. Die Wirkung kann durch Neutralisation wieder aufgehoben werden. Die modifizierten Blutkörperchen folgen im übrigen dem Gesetz der isotonischen Lösungen.

Man muss daher bei der Anwendung der Methode auf diese Umstände Rücksicht nehmen, und kann vergleichbare Ergebnisse nur mit neutralen Lösungen erhalten. *W. O.*

---

67. Die Konstitution des Chlorkalks nach der Dissociation dieser Verbindung von J. Mijers (Rec. Pays-Bas **11**, 76—83. 1892). Bei Temperaturen unter 75° giebt Chlorkalk nur Chlor ab; der Vorgang ist reversibel. Oberhalb 75° tritt Chlormonoxyd neben Sauerstoff auf, und die Zersetzung ist nicht mehr umkehrbar.

Der Verf. schliesst daraus, dass der Chlorkalk eine Verbindung von der Formel $Cl^2Ca(OH)^2$, d. h. eine Verbindung von Chlor mit Calciumhydroxyd ist. (Dem Ref. scheint dieser Schluss nicht bindend.) *W. O.*

---

68. Über einige von Prof. Abbe konstruierte Messapparate für Physiker von C. Pulfrich (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1892, 307—315). Als Grundsätze sind für die Anordnung dieser Vorrichtungen massgebend gewesen:

1. Die Messung ausschliesslich auf eine Längenteilung zu gründen, mit welcher die zu messende Strecke unmittelbar verglichen wird.

2. Die Messvorrichtung stets so anzuordnen, dass die zu messende Strecke die geradlinige Fortsetzung der zu messenden Strecke bildet.

Nach diesen Grundsätzen sind ein Kontaktmikrometer (bis 5 cm), ein Komparator mit Mikroskopablesung (bis 10 cm) und ein Sphärometer zur Bestimmung von Krümmungsradien hergestellt. Die Genauigkeit ist 0·0001 cm. Bezüglich der sehr einfachen und praktischen Konstruktion der Apparate muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

69. Das Prinzip der gemeinschaftlichen Strecke von Th. W. Engelmann (Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 592—602. 1892). Wenn mehrere Stromkreise sich in einem Punkte berühren, so verlaufen bekanntlich die Vorgänge in den einzelnen

Kreisen so, als wenn gar keine Berührung stattfände. Diese Beziehung gilt noch, wenn der Punkt in eine Strecke ausgezogen wird, deren Widerstand gegen den der übrigen Kreise verschwindet.

Der Verf. zeigt, wie dieses Prinzip in vielfachen, physiologisch wichtigen Fällen Anwendung finden kann, indem man mehrere Stromkreise entweder gleichzeitig oder nacheinander durch die „gemeinsame Strecke" schliesst. *W. O.*

---

70. Das rythmische Polyrheotom von Th. W. Engelmann (Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 603—622. 1892). Unter Benutzung des Prinzips der gemeinschaftlichen Strecke hat der Verf. eine Vorrichtung konstruiert, welche gestattet, mehrere Stromkreise gleichzeitig oder in genau messbaren Zeitabständen zu öffnen oder zu schliessen. Die Anwendungen liegen wesentlich auf physiologischem Gebiet. *W. O.*

---

71. Über die Bromadditionsprodukte der Angelikasäure und Tiglinsäure von J. Wislicenus (Lieb. Ann. **272**, 1—99. 1892). Von dieser ausgedehnten Arbeit ist für die physikalische Chemie der Nachweis der Bildungsbedingungen geometrisch isomerer „normaler und abnormer" Produkte von Interesse. Nach den räumlichen Anschauungen sollten Angelika- und Tiglinsäure zwei verschiedene Dibrombuttersäuren bilden. Entgegen den von Fittig (L. A. **259**, 1. 1890) erhaltenen Ergebnissen, wonach nur ein Dibromür vorhanden wäre, weist der Verf. zunächst die Existenz zweier verschiedener Dibromüre nach und stellt dann als Bedingungen für die Bildung der „normalen" Produkte fest, dass in der Kälte, unter stetem Bromüberschuss (indem die Säure zum Brom gesetzt wird, nicht umgekehrt) und im dunklen gearbeitet werden muss. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so bilden sich beide Bromüre gleichzeitig, und zwar das Tiglinsäuredibromür viel leichter, als das andere. So kann man bis 92 Prozent derselben aus Angelikasäure erhalten, wenn man im Sonnenlicht unter Zusatz von Brom zur Säure arbeitet. Umgekehrt liefert auch Tiglinsäure unter solchen Umständen einmal bis 11, sonst 8 und 10 Prozent Angelikasäuredibromür.

Es besteht somit bei dem Verhältnisse von etwa 10 Angelikasäure- zu 90 Tiglinsäuredibromür ein Gleichgewichtszustand, dem die Reaktion von beiden Seiten zustrebt, und dessen Erreichung durch die oben erwähnten Bedingungen erleichtert wird.

Auf die fertigen Dibromüre in Pentanlösung hat Sonnenlicht keine umwandelnde Wirkung. *W. O.*

---

72. Kommentar zu den Prinzipien der Thermodynamik von P. Duhem (Journ. de Mathématiques (4) **8**, 269—330. 1892). In der Einleitung bemerkt der Verf., dass gegenwärtig, nachdem zahlreiche Anwendungen der Thermodynamik die Richtigkeit ihrer Grundlagen bestätigt haben, das Bedürfnis entstanden ist, diese Grundlagen selbst einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, zu der er alsdann übergeht. Nach einem Überblick über die mechanischen Prinzipien geht er zur Definition des Temperaturbegriffes über und bringt alsdann den ersten Hauptsatz der Thermodynamik unter die Form von neun Sätzen, welche er die Konventionen nennt, und welche den Inhalt und den Bereich des ersten Hauptsatzes bestimmen. Der zweite erfährt keine Behandlung.

Wenn auch der Ref. mit einzelnen Punkten der Darlegungen (deren Erörterung hier zu weit führen würde) nicht einverstanden ist, so begrüsst er doch die vorliegende, mit der dem Verf. eigenen Klarheit und Sorgfalt geschriebene Arbeit als einen wertvollen Beitrag zu der Lösung der grossen Aufgabe unserer Zeit: der Entwicklung der allgemeinen Theorie der Energie. *W. O.*

---

73. Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase von K. Ångström (Nova Acta Reg. Soc. Upsal. III. 45 S. 1892). Die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd wurden in einer mit Steinsalzplatten verschlossenen Röhre durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht, dessen Intensität bolometrisch untersucht wurde. Die Ergebnisse der Messungen fasst der Verf folgendermassen zusammen:

1. Für ein bestimmtes Gas und einen bestimmten Druck ist die Strahlung des positiven Lichtes proportional der Stärke des elektrischen Stromes.

2. Bei einem und demselben Gase und für einen bestimmten Druck ist die Zusammensetzung der Strahlung unabhängig von der Stromstärke.

3. Wenn der Druck des Gases vergrössert wird, so nimmt gewöhnlich die Gesamtstrahlung zu, und die Zusammensetzung der Strahlen ändert sich in dem Sinne, dass die kürzeren Wellen abnehmen.

4. Das Verhältnis zwischen der erhaltenen Strahlungs- und der aufgewendeten elektrischen Energie nimmt mit abnehmendem Druck des Gases zu.

5. Der optisch wirksame Teil der Strahlung ist in einigen Fällen relativ sehr gross, der optische Nutzeffekt der gesamten aufgewendeten Arbeit ist dagegen nicht erheblich.

6. Die Energie der Gesamtstrahlung ist eine sekundäre Folge der Entladung und hängt von der Natur des Gases ab.

7. Die Strahlung ist keine reine Funktion der Temperatur, sondern eine „irreguläre" oder Luminescenzerscheinung (d. h. die Quelle der strahlenden Energie ist nicht oder nicht ausschliesslich Wärme, sondern eine andere Energieform, elektrische oder chemische Energie. Ref.). *W. O.*

---

74. Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe II B. Kritische Daten des Wassers von A. Battelli (Mem. Acc. Torino (2) **41**, 1890; Phys. Revue **2**, 1—32. 1892). Die mit sehr bedeutenden experimentellen Hilfsmitteln ausgeführte Arbeit giebt die Isothermen für 18 Temperaturen zwischen 311° und 375°, welche durch unter verschiedenem Druck siedendes Quecksilber hergestellt wurden. Aus diesen ergiebt sich die kritische Temperatur zu 364°3 C, der kritische Druck zu 14790 cm Quecksilber, gleich 194·61 Atm. und das kritische Volum zu 4·812 cbcm pro Gramm. *W. O.*

---

75. Über den kritischen Zustand der Körper von A. G. Stoletow (Phys. Revue **2**, 44—78. 1892). Der Verf. beseitigt mit Erfolg eine Reihe von Missverständnissen und Unklarheiten, welche in Bezug auf den von Andrews festgelegten Begriff des kritischen Zustandes durch die Arbeiten von Wroblewsky, Jamin, Cailletet und Colardeau, Galitzin teils veranlasst, teils nahegelegt waren. *W. O.*

---

76. Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären von E. Thiele (Zeitschr. f. anorg. Ch. **1**, 277—284. 1892). Die Dampfdichte des Jods ergab keine Abweichungen von der Zahl für J^2, wenn dasselbe in Äther- oder Chloroformdampf, sowie Wasserdampf vergast wurde. *W. O.*

---

77. Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden von G. Krüss und H. Morath (Zeitschr f. anorg. Chemie **1**, 399—404. 1892). Das mit den älteren Angaben des Verf. (**4**, 585) in Widerspruch stehende Ergebnis, welches Magnanini (**8**, 1) bezüglich der fraglichen Reaktion erhielt, veranlasste sie zu einer Wiederholung ihrer Versuche, wobei sich im wesentlichen herausstellte, dass Magnanini Recht hat. *W. O.*

---

78. Verbrennungswärme verschiedener Chlorverbindungen von Berthelot und Matignon (C. r. **115**, 347—350. 1892). Die Verbrennungswärmen sind auf die Bildung von Wasser, Kohlendioxyd und verdünnter Salzsäure bezogen; zur Erzielung vollständiger Verbrennung wurde Kampfer hinzugefügt.

Die Zahlen sollen hier nicht angegeben werden, da sie durch die Annahme eines falschen Wertes für Kampfer ganz fehlerhaft geworden sind, worauf Stohmann (C. r. **115**, 762. 1892) die Verff. aufmerksam gemacht hat. Die richtigen Zahlen sollen später veröffentlicht werden. *W. O.*

---

79. Über die Glyoxylsäure von Berthelot und Matignon (C. r. **115**, 350—353. 1892). Die Verbrennungswärme ist 1281 (konst. Vol.), 1275 *K* (k. Druck). *W. O.*

---

80. Thermochemische Untersuchung einiger organischer Verbindungen von gemischter Funktion von L. Vignon (C. r. **115**, 354—356. 1892).

a, Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH^2 < \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$

b, Tetramethyldiamidobenzophenon $CO < \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$

und c, Tetramethyldiamidobenzothienon $CS < \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$

wurden mit Salzsäure neutralisiert. Sie gaben

	Wasser	1. Äquiv. *HCl*	2. Äquiv.	3. Äquiv.
a.	0·6	35·0	23·5	6·1
b.	2·6	8·7	0·0	0·0
c.	2·2	13·5	—	—

W. O.

---

81. Farbige Spektralphotographien auf bichromathaltigen Albumin- und Gelatineschichten von G. Lippmann (C. r. **115**, 575. 1892). Wenn man derartige Schichten, wie sie für den Lichtdruck gebraucht werden, mit hinterlegtem Spiegel (einer Quecksilberschicht) unter dem Spektrum belichtet, so erhält man die Farben. Beim Albumin erscheinen sie beim Einlegen in Wasser, Gelatine-

schichten zeigen sie am besten beim Behauchen. Die Schichten zeigen in der Durchsicht komplementäre Farben. Die Albuminschicht muss vor oder nach der Belichtung durch Einlegen in Sublimatlösung gehärtet werden. *W. O.*

---

82. Über die Ester der Weinsäure von P. Freundler (C. r. **115**, 509—512. 1892). Es wurden folgende molekulare Drehungen gefunden:

	Diacetylweinsäure	Dipropionylweinsäure	Dibutyrylweinsäure
Methylester	— 14·3	— 12	— 13
Äthylester	+ 5·0	+ 0·3	— 1·0
n-Propylester	+ 13·5	+ 7·9	+ 5·4
r-Butylester	+ 17·8	—	—
i-Butylester	+ 11·3	+ 9·2	+ 7·1

Die von Ph. Guye (**6**, 86) aufgestellten Beziehungen werden durch diese Zahlen im grossen und ganzen bestätigt, wenn auch die Massen allein die Grösse der Drehung nicht bestimmen. *W. O.*

---

83. Über die Temperatur des Dichtemaximums wässeriger Lösungen von L. de Coppet (C. r. **115**, 606—608. 1892). Despretz hatte gefunden, dass das Dichtemaximum des Wassers durch aufgelöste Stoffe proportional dem Gehalt erniedrigt wird. Der Verf. findet, dass diese Erniedrigung für molekulare Mengen analoger Stoffe gleich ist. Er unterscheidet drei Gruppen, deren Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums 4, 8 und 12 mal grösser ist, als der des Gefrierpunktes. Zur ersten gehören Kali, Oxalsäure, Chlorcalcium, Chlornatrium, Jodkalium; zur zweiten Zucker, die Karbonate und Sulfate der Alkalimetalle, zur dritten Kupfersulfat.

Alkohol verhält sich indessen (ib. 652—653) ganz unregelmässig, indem er zum Teil eine Erhöhung der Temperatur maximaler Dichte zeigt. (Allgemeine Gesetze, die denen der Gefrierpunktserniedrigung entsprechen, sind hier nicht zu erwarten. Ref.) *W. O.*

---

84. Über die Dissociation des Baryumdioxyds von H. Le Chatelier (C. r. **115**, 654—656. 1892). Reines Baryumoxyd nimmt keinen Sauerstoff auf, wasserhaltiges thut es und ergiebt folgende Dissociationsdrucke:

Temperatur	Druck
525°	2·0 cm
555	2·5
650	6·5
670	8·0
720	21·0
735	26·0
750	34·0
775	51·0
785	62·0
790	67·0

In dem Gemenge ist geschmolzenes Baryumhydroxyd vorhanden, welches mit Oxyd

und Superoxyd gesättigt ist, und die Reaktion vermittelt. Die konstanten Drucke sind daher nur unter der Voraussetzung gültig, dass beide Stoffe in fester Form neben geschmolzenem Hydrat vorhanden sind, und gegen Anfang und Ende des Zersetzungsvorganges, wo diese Bedingungen nicht erfüllt sind, gelten andere Beziehungen, die aus bekannten Gesetzen abzuleiten sind. *W. O.*

---

85. Über eine begrenzte Reaktion von A. Colson (C. r. **115**, 657—659. 1892). Wird Quecksilberchlorid in wasserfreiem Benzol teilweise gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine Verbindung $HgCl^2$, $2\,HgS$ unter Chlorwasserstoffentwickelung, die sich weiter nicht ändert. Wasser veranlasst vollständige Zersetzung durch Schwefelwasserstoff. *W. O.*

---

86. Einfluss der Schwere auf die Flüssigkeiten beim kritischen Punkt von Gouy (C. r. **115**, 720—722. 1892). Da die Kompressibilität beim kritischen Punkt unendlich und in seiner Nähe sehr gross ist, so folgt, dass das eigene Gewicht der Flüssigkeiten eine merkliche Zusammendrückung ausüben muss, so dass in einer Röhre, welche Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur enthält, erhebliche Dichteunterschiede bestehen. Eine auf diesen Punkt gerichtete Berechnung mittelst der Formel von Sarrau für Kohlendioxyd ergiebt, dass wenige Centimeter der Flüssigkeit Dichteunterschiede von 5 bis 6 Prozent ergeben. Dieser Umstand klärt manche Thatsachen auf, insbesondere die von Cailletet und Colardeau (**4**, 495) beobachteten. *W. O.*

---

87. Über das Drehvermögen der Salze der Diamine von A. Colson (C. r. **115**, 729—732. 1892). Der Verf. macht auf einige Widersprüche zwischen den Anschauungen von Guye und seinen Beobachtungen an Salzen von Diaminen aufmerksam. Indessen gelten die Regeln von Guye für Salzlösungen überhaupt nicht (worauf Guye selbst nicht genügend hingewiesen hat), da die molekularen Drehvermögen verschiedener Salze einer aktiven Säure oder Base ganz unabhängig von dem anderen Bestandteil ist und für alle den gleichen Wert hat. *W. O.*

---

88. Über die Gesetze der Ausdehnung der Gase bei konstantem Druck von E. H. Amagat (C. r. **115**, 771—775. 1892). Es wird eine ausführliche Tabelle für die Ausdehnung des Kohlendioxyds zwischen 0° und 258° und zwischen 50 und 1000 Atmosphären mitgeteilt und diskutiert. Die Einzelheiten entziehen sich der kurzen Berichterstattung. *W. O.*

---

89. Über die Schmelzung des Calciumkarbonats von H. Le Chatelier (C. r. **115**, 817—820. 1892). Der Misserfolg in der Widerholung des berühmten Hallschen Versuches, welchen G. Rose und Siemens erfahren haben, wird vom Verf. auf die Bildung von Kohlenoxyd durch Einwirkung des Dioxyds auf die metallischen Tiegel zurückgeführt. Er stellte Versuche in der Weise an, dass er zusammengepresstes Karbonat durch eine eingelagerte Platinspirale über 1000° erhitzte, und es gelang ihm dasselbe zu schmelzen und ein krystallinisches Erstarrungsprodukt zu erhalten, dessen Dünnschliffe denen gewisser natürlicher Marmorarten sehr ähnlich waren. *W. O.*

---

90. Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese von R. Pictet (C. r. **115**, 814—817. 1892). Bei Temperaturen zwischen — 125° und — 155° finden chemische Reaktionen, die sonst leicht eintreten, nicht statt. Der Zusammenhang der beobachteten interessanten Thatsachen mit der Synthese ist zunächst noch nicht ersichtlich. *W. O.*

---

91. Über die Molekulargewichte von Natrammonium und Kalammonium von A. Joannis (C. r. **115**, 820—823. 1892). Durch Auflösen der Verbindungen in flüssigem Ammoniak und Messen der Dampfdruckverminderung sowie der Siedepunktserhöhung ergaben sich die Molekulargrössen $N^2H^6Na^2$ und $N^2H^6K^2$. Vorversuche mit Naphtalin hatten die Anwendbarkeit des Ammoniaks als Lösungsmittel ergeben. *W. O.*

---

92. Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen organischer Säuren von Gaetano Magnanini (Atti dell' Acad. Gioenia di Sc. Nat. in Catania Vol. V. Serie 4a.). Vorliegende Abhandlung bildet, wie schon der Titel sagt, die Fortsetzung früherer Untersuchungen (s. Ref. diese Zeitschr. **9**, 230); die aus dem gesamten vorliegenden Material sich ergebenden Schlüsse sind folgende:

1. Zusatz von Borsäure zu wässrigen Lösungen organischer Säuren, die keine Hydroxylgruppe enthalten, bewirkt keine Vermehrung der Leitfähigkeit. Untersucht sind: Essig-, Benzoë-, Bernstein-, Kroton-, Lävulin-, Hydrochelidon-, Brenzschleim-, Isodehydracet-, Karbopyrrol-, Acetylkarbopyrol-, *N*-methyl-α-pyrrolglyoxyl-, Mekon-, Hippursäure; ferner Ameisen-, Oxal-, Apionketon-, Asparagin-, Kampfer-, Brenztrauben-, Opian-, Valerian-, Monochloressig-, Nikotin-, Picolinsäure.

2. Zusatz von Borsäure zu wässrigen Lösungen von Oxysäuren, welche wenigstens ein Alkoholhydroxyl in der α-Stellung zur Karboxylgruppe enthalten, oder von aromatischen Oxysäuren, welche wenigstens ein Phenolhydroxyl in der *o*-Stellung haben, bewirkt stets eine Steigerung der Leitfähigkeit. Untersucht sind: Glykol-, Milch-, Trichlormilch-, Oxyisobutter-, α-Oxyvalerian-, Glycerin-, Apfel-, Wein-, Schleim-, Citronen-, Salicyl-, *p*-Nitrosalicyl-, *o*-Nitrosalicyl-, Mandel-, *o*-Kresotin-, *m*-Kresotin-, *p*-Kresotin-, Oxycumin-, β-Resorcyl-, Guajakolkarbon-, *p*-Xylenolkarbon-, Pyrogallolkarbon-, Benzil-, Chinasäure.

3. Zusatz von Borsäure zu wässerigen Lösungen von Oxysäuren, welche kein Hydroxyl in der α- oder in der *o*-Stellung zum Karboxyl enthalten, verursacht im allgemeinen keine Vermehrung der Leitfähigkeit; bei den untersuchten aromatischen Säuren jedoch mit vielen Hydroxylgruppen, wovon wenigstens zwei zu einander, jedoch keine zum Karboxyl, in der *o*-Stellung sich befinden, war eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu bemerken, die aber im Vergleich zu der in Gruppe 2 als sehr gering sich erwies.

Bei β-Oxypropion-, β-Oxybutter-, *m*-Oxybenzoë-, *p*-Oxybenzoë-, *o*-Cumarin-, Vanillin-, Tropasäure fand keine Steigerung statt; geringe bei: Gallus-, Protokatechusäure.

Es ist also zu schliessen, dass zwischen dem Einfluss, welchen die Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit organischer Sauerstoffsäuren ausübt, und ihrer Konstitution ein bestimmter Zusammenhang besteht. In gewissen Fällen wird man sich dieser einfachen physikalisch-chemischen Methode zur Konstitutionsbestimmung vielleicht bedienen können. *M. Le Blanc.*

---

93. Beschreibung eines neuen Apparates zur Messung der isentropischen und isothermischen Kompressibilität von Flüssigkeiten und festen Körpern. Vorläufige Bemerkungen von G. Guglielmo (R. Acad. d. Lincei, Vol. I, 1. Sem., Serie 5a). Die bisher benutzten Piezometer haben den Nachteil, eine Volumkorrektion für den Rezipienten zu erfordern, in dem die zu untersuchende Flüssigkeit vorhanden ist. Ausserdem sind die Apparate kompliziert, kostspielig und geben nicht allzugenaue Resultate. Das neu erdachte Piezometer bietet dem gegenüber verschiedene Vorteile: es macht die Volumkorrektion unnötig; es gestattet die Messungen schnell und wiederholt in kurzer Zeit auszuführen, ist einfach und kostet wenig. Die Anfertigung und die Bestimmung seiner Genauigkeit soll in kurzem erfolgen. *M. Le Blanc.*

---

94. Ein Beitrag zur Theorie der Elektrolyse mit Wechselströmen von Dr. Riccardo Malagoli N. I und II. Atti dell' Acad. Gioenia di Sc. Nat. in Catania Vol. V. Ser. 4a). Bisher sind folgende auf vorliegendes Phänomen bezügliche Thatsachen bekannt gewesen:

1. Die Menge des von Wechselströmen zersetzten Elektrolyts ist stets geringer als die von einem gewöhnlichen Strome gleicher Intensität zersetzte und hängt ab von der Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden; mit steigender Stromdichte wächst die zersetzte Menge.

2. Es giebt eine Grenze für die Stromdichte, unterhalb derer keine elektrolytische Zersetzung wahrnehmbar ist. Diese Grenzdichte ist für verschiedene Elektrolyte und verschiedene Elektroden verschieden.

3. Die zersetzte Menge vermindert sich mit steigender Zahl der Stromwechsel.

4. Es giebt eine Stromwechselzahl, oberhalb derer keine Zersetzung mehr eintritt.

Verf. gelangt auf Grund mathematischer Betrachtungen zu einem Ausdruck, der das wesentliche Gesetz des Phänomens darstellt. Der Ausdruck sagt aus:

Es ist eine notwendige und zureichende Bedingung für die Erscheinung der Elektrolyse mit Wechselströmen, dass die Elektrizitätsmenge, welche während einer Phase des Stromes in das Voltameter geschickt wird, mehr als doppelt so gross ist wie die, welche nötig ist, damit das Voltameter das Maximum der Polarisation annimmt; ist dies nicht der Fall, so tritt keine Zersetzung ein. Im übrigen ist die zersetzte Menge der Differenz dieser Mengen proportional. Der Ausdruck gilt nur, wenn besondere vereinfachende Bedingungen vorhanden sind, unter andern die Elektroden von gleicher Oberfläche und sowohl vom Elektrolyten wie von den Ionen unangreifbar.

Abhandlung II behandelt das Problem unter Wegfall dieser Beschränkungen. *M. Le Blanc.*

---

95. Über Partialdrucke und osmotische Drucke von Mischungen zweier flüchtiger Flüssigkeiten von G. Guglielmo Nota I Rendic. della R. Acc. d. Linc. Vol. I. 1. Semester. fasc. 8. 1892 und Nota II). Von Arrhenius ist (diese Zeitschrift **3**, 115) eine Betrachtungsweise gegeben worden, aus der sich die numerische Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfspannungserniedrigung leicht herleiten lässt, unter der Voraussetzung, dass der in dem Lösungsmittel in

geringer Menge gelöste Stoff nicht flüchtig ist. Eine ähnliche Betrachtungsweise lässt sich für den Fall anstellen, dass der gelöste Stoff selbst flüchtig ist: Wenn wir uns denken, dass das Steigrohr auch an seinem oberen Ende durch eine Wand geschlossen ist, welche die Molekeln des Dampfes von dem Lösungsmittel A, aber nicht die des gelösten Stoffes B durchlässt, so werden die Molekeln des Dampfes von B aus der Röhre nicht heraustreten können, und, falls Gleichgewicht herrscht, wird die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels A gleich dem Partialdruck von A in dem von der Mischung ausgesandten Dampfe sein, vermehrt um den Druck der zwischen der Oberfläche der Mischung und der des Lösungsmittels A befindlichen Dampfsäule. Falls wir daher den obenerwähnten Partialdruck bestimmen, so können wir den osmotischen Druck der Mischung ableiten, und im Falle, dass das Mengenverhältnis von B zu A sehr klein ist und auf B die Gasgesetze anwendbar sind, auch das Molekulargewicht des Körpers B. Ferner kann man sich denken, dass das die Lösung enthaltende Rohr am untern, wie am obern Ende von einer Wand geschlossen ist, die nur für B, nicht aber für A durchlässig ist, und dass es in die Flüssigkeit B taucht. Bestimmt man nun den Partialdruck von B in dem von der Mischung ausgesandten Dampfe, so wird man ihren osmotischen Druck bezüglich dieser neuen Wand kennen lernen können.

Falls es sich um nicht sehr verdünnte Lösungen handelt, ist zu beachten, dass die Konzentration der Lösung mit der Höhe sich ändert, und für hohe, osmotische Drucke muss man in Rechnung ziehen, dass die Lösung, deren osmotischen Druck man bestimmt und die sich am Boden des Rohres befindet, von der verschieden ist, die an der Spitze vorhanden ist und deren Dampfdruck man betrachtet: Man habe ein Rohr, das an beiden Enden durch eine Wand geschlossen sei, durchlässig für A und nicht für B (Diese Zeitschr. **7**, 36); es sei angefüllt mit einer Mischung von A und B, vollständig und in senkrechter Richtung in A eingetaucht. Wir nehmen an, dass Gleichgewicht herrsche, und es seien p und p' die äussern Drucke, P und P' die innern Drucke an der untern und der obern Wand und π und π' die osmotischen Drucke, gleich $P-p$ und $P'-p'$. Ausserdem sei d die Dichte der Flüssigkeit A, D die der Mischung und h die Höhe des Rohres. Die äusseren und die inneren Drucke auf die untere Wand sind gleich denen auf die obere, vermehrt um den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit A ausserhalb, beziehungsweise den der Mischung im Innern; es ist

$$p = p' + \frac{hd}{13{\cdot}6}; \qquad P = P' + \frac{hD}{13{\cdot}6}; \qquad \pi' = \pi - \frac{h(D-d)}{13{\cdot}6},$$

13·6 ist das spezifische Gewicht des Quecksilbers.

Es wird also, wenn wir auf die oben angegebene Weise den osmotischen Druck uns bestimmt denken, dieser für die Lösung am Boden des Rohres $\pi = \frac{hD}{13{\cdot}6}$ und für die Lösung an der Spitze des Rohres $\pi' = \frac{hd}{13{\cdot}6}$ sein, wenn hier h die Höhe bedeutet, welche eine Dampfsäule von A haben muss, damit seine Spannung, welche unten H ist, oben H' sei, wo H' die Dampfspannung von A in dem von der Mischung ausgesandten Dampfe vorstellt. Die barometrische Formel giebt nun

$$h = \frac{13{\cdot}59 \,.\, 0{\cdot}76}{0{\cdot}434 \,.\, 0{\cdot}001293 \,.\, 273} \, \frac{T}{\delta} \log \frac{H}{H'} \text{ Meter},$$

wo δ die Dichte des Dampfes von A bedeutet.

Um für Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten den osmotischen Druck bei Anwendung einer halbdurchlässigen Wand kennen zu lernen, muss man demnach den Dampfdruck des Körpers, der durch die Wand hindurchgehen kann, für sich allein und in Mischung mit dem andern Stoff kennen. Dieser letztere Dampfdruck ist leicht zu berechnen, wenn die ganze Dampfspannung der Mischung, die Zusammensetzung ihres Dampfes und die Dampfdichte beider Bestandteile bekannt ist.

Die nötigen Werte werden auf geeignete Weise bestimmt und verschiedene osmotische Drucke berechnet z. B. von Benzol in Schwefelkohlenstoff, von Äther in Schwefelkohlenstoff, von Äther in Chloroform in den verschiedensten Konzentrationen.

Es zeigt sich, dass auch flüchtige Stoffe im Zustande genügender Verdünnung einen osmotischen Druck ausüben, welcher gleich dem Gasdruck unter gleichen Verhältnissen ist. Die Regel von Avogadro erweist sich auch hier demnach als anwendbar.

Um einen Anhalt zu gewinnen, wie der osmotische Druck mit steigender Konzentration sich ändert, ist die Anzahl der untersuchten Fälle zu klein, besonders da die Änderung in verschiedenen Fällen ganz verschieden ist. Im allgemeinen wird er grösser, als die Gasgesetze es erfordern. *M. Le Blanc.*

---

96. Über den Ursprung der Muskelkraft von Th. W. Engelmann. (Leipzig, W. Engelmann 1893. 59 S.) Preis M. 1. 60. Bei der Erörterung der Frage verwirft der Verf. zunächst die Annahme, dass sich chemische Energie unmittelbar in mechanische umsetze, indem er die Widersprüche aufzeigt, welche die Annahme, dass durch räumliche Anziehung der chemisch sich umsetzenden Stoffe der Vorgang erfolge, mit sich bringt. Doch scheint dem Ref. dies nur ein Grund gegen die Hypothese, dass chemische Verwandtschaft räumliche Anziehung sei (eine Hypothese, die auch sonst nichts wert ist), und keiner gegen die Möglichkeit einer unmittelbaren Umwandlung chemischer Energie in mechanische im Muskel zu sein.

Der Verf. zeigt nun, dass eine gequollene Violinsaite, welche von einer Spirale dünnen Drahtes, der durch einen elektrischen Strom erwärmt werden kann, locker umgeben ist, bis in viele Einzelheiten die Eigenschaften eines Muskels bezüglich der Kontraktion nachahmt, indem jeder Stromstoss durch die Spirale eine Zuckung bewirkt, deren Betrag durch Änderung der Umstände ähnlich wie beim Muskel sich ändert. Daraus ergiebt sich denn eine Theorie des Inhaltes, dass die durch chemische Vorgänge entwickelte Wärme durch Änderungen im Quellungszustande des Muskels in mechanische Energie übergeführt wird. *W. O.*

---

97. Elektrolyse von Lösungen seltener Erden von G. Krüss (Zeitschr. f. anorg. Ch. **3**, 60—62. 1892). Bei der Elektrolyse scheiden sich an der Kathode Hydroxyde aus, wodurch eine Fraktionierung der Erden bewirkt wird. Der Verf. beabsichtigt die Erscheinung womöglich zur Reinbestellung der Erden zu benutzen. *W. O.*

---

98. Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen von J. Hausser und P. Th. Müller (Bull. soc. chim. 1892, 721—735). Ausführliche Beschreibung der früher (**9**, 758 und **10**, 791) nach anderen Quellen mitgeteilten Versuche. *W. O.*

---

99. Über die Bestimmung des kritischen Volums von S. Young (Phil. Mag. (5) **34**, 503—507. 1892). Der Verf. bestätigt das von Cailletet und Mathias (**10**, 793) gefundene Gesetz der geraden Linie zur Bestimmung der kritischen Dichte. Nur bei Alkoholen ist unzweifelhaft eine Krümmung vorhanden. Wäre die Theorie von van der Waals genau, so müsste $\frac{\alpha\vartheta}{\Delta}$ = konstant sein, wo α der Neigungskoëffizient jener Geraden, ϑ die kritische Temperatur und Δ die kritische Dichte ist. Die Konstante wird zwischen 0·932 und 1·021 gefunden.

Das Verhältnis der kritischen Dichte zur theoretischen ist für

Fluorbenzol	3·79	Zinnchlorid	3·75
Chlorbenzol	3·78	Äther	3·82
Brombenzol	3·81	Methylalkohol	4·52
Jodbenzol	3·79	Äthylalkohol	4·02
Benzol	3·71	Propylalkohol	4·02
Tetrachlormethan	3·66	Essigsäure	5·00

Die Ester geben 3·89 bis 3·95. *W. O.*

---

100. Über die Bestimmung der kritischen Dichte von S. Young und G. L. Thomas (Phil. Mag. (5) **34**, 507—510. 1892). Das „Gesetz der geraden Linie bestätigt sich vorzüglich an den von den Verfassern bestimmten Dichten der fünf ersten Ester: Methylformiat, -acetat, -propionat, Äthylformiat und -acetat. Die kritischen Dichten sind in der genannten Reihenfolge 0·3494, 0·3255, 0·3123, 0·3232, 0·3081. *W. O.*

---

101. Über den Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten unter gleichem Druck von S. Young (Phil. Mag. (5) **34**, 510—515. 1892). Sind t und ϑ die Siedetemperaturen zweier Stoffe unter gleichem Druck, so hat E. Colot (**9**, 757) die Beziehung $t = A\vartheta + B$ gegeben, wo zuweilen $B = 0$ zu setzen ist, wenn absolute Temperaturen benutzt werden. Alsdann stimmt die Formel mit der vom Verf. und Ramsay gegebenen (I, 250) $R = R_0 + ct$ überein, wenn, wie für nahe verwandte Stoffe zulässig ist, $c = 0$ gesetzt wird. Die vollständigen Formeln sind verschieden. Der Vergleich ergiebt, dass die Formel von Colot recht gut, aber doch weniger gut, als die von Ramsay und Young die Messungen wiedergiebt; erstere ist aber viel bequemer für die Rechnung. *W. O.*

---

102. Über die spezifische Wärme der Lava bis zu hohen Temperaturen von A. Bartoli (Nuovo Cim. (3) **29**, 131—136. 1891). Die Versuche wurden bis etwa 800° getrieben und ergaben eine starke Zunahme z. B. von 0·201 bei 100° bis zu 0·270 bei 786°. Die Zunahme ist anfangs schnell, später sehr langsam, so dass sich ein Grenzwert angeben lässt. *W. O.*

---

103. Der Grenzwert der spezifischen Wärme bei hoher Temperatur für einige sicilische Gesteine von A. Bartoli (Atti. Acad. Gioenia (4a) **5**, 1892). Vgl. das vorige Referat. *W. O.*

---

104. Die Methylester der Kampfersäure von J. Walker (Journ. Chem. Soc. 1088—1096. 1892). Kampfersäure giebt zwei isomere Monomethylester, deren Leitfähigkeitskonstanten zu $K = 0{\cdot}000795$ für die mit Ortho, und $K = 0{\cdot}00108$ für die mit Allo bezeichnete Verbindung bestimmt wurde. Erstere entsteht durch unmittelbares Verestern, letztere durch teilweise Verseifung des neutralen Esters. Kampfersäure ist also jedenfalls eine Dikarbonsäure. *W. O.*

105. Eine elektrolytische Theorie der Dielektrica von A. P. Chattock (Phil. Mag. (5) **34**, 461—481. 1892). Denkt man sich die Dielektrica aus positiv und negativ geladenen Molekeln bestehend, so kann man aus den ungefähr bekannten molekularen Dimensionen und den Zahlenwerten verschiedener Eigenschaften, wie Kohäsion, Dielektrizität, Pyroelektrizität u. s. w. die molekularen Ladungen berechnen, indem man die für verschiedenartige Zustandsänderungen erforderlichen Energiegrössen ansetzt. Es ergeben sich für die Ladungen Werte zwischen 10^{-11} und 10^{-12}, welche mit der für die Ladungen der Ionen gemäss den elektrolytischen Erscheinungen berechneten nahe zusammenfallen. Der Verf schliesst daraus, dass beide Grössen wahrscheinlich identisch sind. *W. O.*

106. Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden von K. Hofmann und G. Krüss. — **Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat** von G. Krüss und A. Loose. — **Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und salzsaures Anilin** von G. Krüss (Zeitschr. f. anorg. Ch. **3**, 89—114. 1893). Die drei Mitteilungen enthalten Angaben über die partielle Fällung der Gadoliniterden durch die angegebenen Mittel mit dem Hinblick auf ihre Trennung. Eine solche findet statt; bis zu welchem Masse, müssen weitere Untersuchungen lehren. *W. O.*

Bücherschau.

Grundzüge der theoretischen Chemie von Loth. Meyer. 2. Aufl. XII u. 206 S. Leipzig, Breitkopf & Härtel 1893. Preis M. 4. — ; gebd. M. 5. 50.

Als erfreuliches Zeichen des gegenwärtig immer reger werdenden Interesses an der allgemeinen Chemie muss auch die Thatsache aufgefasst werden, dass von dem früher (**6**, 599) angezeigten Werke L. Meyers nach etwas mehr als zwei Jahren eine neue Auflage notwendig geworden ist. In der Vorrede zu derselben beklagt der Verf. zwar viele freundliche Anzeigen, aber nur wenige eingehende Kritiken seines Buches zu Gesichte bekommen zu haben; es scheint dies in diesem Falle sehr erklärlich!

Indem der Ref. in Bezug auf das Allgemeine auf die frühere Anzeige zurück verweist, möchte er dem Wunsche des Herrn Verfassers in Bezug auf einige Kleinigkeiten und auch wichtigere Angelegenheiten nachkommen, in der er seine abweichende Meinung zum Ausdruck bringen möchte. S. 123 sind Rüdorff und de Coppet als Entdecker des Gesetzes angegeben, dass der Gefrierpunkt von Salzlösungen proportional dem Gehalt sinkt; der eigentliche Entdecker des Ge-

setzes ist aber Blagden. Auch ist der vermeintliche Nachweis des ersteren, dass in konzentrierten Kochsalzlösungen $NaCl + 2H^2O$ bestehe, von de Coppet als unzureichend erwiesen worden, wie denn der Nachweis von in der Lösung gebundenem Krystallwasser auf diesem Wege überhaupt noch nicht erbracht worden ist. S. 169 wäre bei der Beziehung der elektrolytischen Leitung zur Diffusion Nernst zu nennen gewesen, welcher diese Beziehung in ihrer Gesetzmässigkeit klar gestellt hat. S. 172 und 173 scheint dem Ref. nicht genügend zwischen den Produkten der elektrolytischen Dissociation (den Ionen), und denen der gewöhnlichen Dissociation unterschieden worden zu sein. S. 130—132 behält der Verf. die von ihm auch früher vertretene Auffassung des osmotischen Druckes bei, die Ref. nicht überall unterschreiben möchte.

Bedeutungsvoller als diese Dinge muss aber der Ref. den Umstand finden, dass der Herr Verf. noch jetzt das Atomgewichtsverhältnis $H : O = 1 : 15{\cdot}96$ für das wahrscheinlichste zu halten scheint. Bis auf die vereinzelte Zahl von Keiser, 15·95, haben in den letzten Jahren die nach den verschiedensten Methoden und von einer grossen Anzahl unabhängig arbeitender Forscher bestimmten Zahlen mit merkwürdiger Übereinstimmung 15·87 bis 15·88 ergeben. Diesen gegenüber können doch die Verbrennungen von Dumas, dem bei seinen späteren Atomgewichtsbestimmungen Fehler von ganzen Prozenten nachgewiesen worden sind, noch auch die gleichfalls mit nachweislichen Fehlern behafteten Gaswägungen von Regnault nicht wohl mehr als die wahrscheinlicheren betrachtet werden. Ist aber 15·87 gegenwärtig die wahrscheinlichste Zahl, so hätte der Herr Verf. sie auch seinen Rechnungen zu Grunde legen müssen.

Doch dies ist ein alter Streitpunkt zwischen uns, und ich darf nicht hoffen, ihn nach meinen Ansichten erledigt zu sehen. Im übrigen seien auch die vorstehenden Bemerkungen als ein Zeugnis für das lebhafte Interesse angesehen, welches das Buch jedem Chemiker naturgemäss abgewinnt. *W. O.*

Carl Wilhelm Scheele. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, herausgegeben von A. Nordensjöld. XLIII u. 491 S. Stockholm, Morstedt & Söner. 1893.

Durch die Herausgabe des handschriftlichen Nachlasses des genialen Experimentators Scheele hat sich der berühmte schwedische Gelehrte ein grosses und bleibendes Verdienst um die Geschichte der Chemie erworben. Diese Briefe enthalten eine Fülle wichtigster historischer Angaben über eine der folgenreichsten Perioden der Chemie und stellen unter anderem Scheeles erhebliche Priorität in der Entdeckung des Sauerstoffs zweifellos fest. Von viel grösserem Interesse aber, als diese mehr äusserlichen Angelegenheiten, ist das Bild der ausserordentlichen Forschernatur, die uns in den Briefen entgegentritt. Die Chemie füllt sein ganzes Leben und Denken aus, seine äusseren Verhältnisse interessieren ihn nur insofern, als sie ihm mehr oder weniger Zeit zum Laborieren gewähren, und rührend ist die Freude, mit welcher er (S. 151) an Gahn über eine kleine Verbesserung seiner Lage berichtet: „O wie glücklich bin ich! keine Sorge für Essen und Trinken, keine Sorge für Wohnung, keine Sorge für meine pharmaceutischen Laborationen und für die Anfertigung der Defekta — denn dies ist nur ein Spiel für mich. Aber neue Phänomena erklären, dieses macht meine Sorgen aus, und wie froh ist der Forscher, wenn er das so fleissig gesuchte findet, eine Ergötzung, wobei das Herz lacht.“ Und nachdem er in Köping seine endliche Unterkunft ge-

funden, schreibt er an denselben: „Sie glauben ohne Zweifel: nun hat er Bauchsorgen, also wird er der experimentalen Chemie gute Nacht sagen. Ach nein! Diese edle Wissenschaft ist mein Auge. Haben Sie nur Geduld, Sie sollen bald was Neues zu vernehmen haben."

Die Ausgabe ist mit aller Sorgfalt ausgeführt. Eine Lebensgeschichte Scheeles wird vorausgeschickt, jeder Brief ist mit einer Inhaltsangabe und mit Anmerkungen, die auf besonders wichtiges im Text aufmerksam machen, versehen. Angehängt sind ein Verzeichnis der von Scheele benutzten Namen nebst Erklärung und Übersetzung, ein sehr sorgfältiges Register, ein Verzeichnis der chemischen Zeichen und einige facsimilierte Blätter nach seinen Briefen und Aufzeichnungen. Das Werk ist gleichzeitig in schwedischer und deutscher Sprache erschienen, welche beide die Briefe Scheeles im Original, d. h. in deutscher Sprache enthalten; die deutsche Ausgabe ist durch E. v. Meyer besorgt worden. Druckfehler sind nur in geringer Zahl stehen geblieben, auch dürfte der Text überall richtig gelesen sein. Nur S. 76 scheint der Text etwas verunstaltet. Er heisst: „Wird zu einer reinen Salpetersäure nur ganz wenig Salzsäure zugesetzt, so fällt eine Solutio lunae nieder. Nachdem die Salpetersäure aber einige Zeit gestanden hat, fällt nichts mehr nieder, sondern diese Säure ist wieder eine reine Salpetersäure u. s. w." Hier muss es offenbar heissen: Wird zu einer reinen Salpetersäure nur ganz wenig Salzsäure zugesetzt, so wird sie von einer Solutio lunae gefällt u. s. w. Der gedruckte Text giebt keinen verständlichen Sinn. Das Original ist eine schwedische Aufzeichnung von Gahn, das Versehen scheint also durch die Übersetzung entstanden zu sein. *W. O.*

Handbuch der Photographie von G. Pizzighelli. 2. Aufl. Bd. III. Die Anwendungen der Photographie. X und 496 S. Halle, W. Knapp. 1892. Preis: M. 8. —.

Von dem mehrfach erwähnten sehr brauchbaren Buche liegt nunmehr in dem dritten Bande der für den Naturforscher wichtigste Teil vor. Er umfasst neben Anweisungen über die Aufnahmen von Landschaften, Architekturen, Personen, Gegenständen der Kunst und Industrie, von Gemälden und dergleichen insbesondere noch die Photogrammetrie, die äronautische Photographie, die Aufnahmen bei Forschungsreisen, zu gerichtlichen und naturhistorischen Zwecken. Den Anwendungen in der Physik und Meteorologie sind 55 Seiten, der Chronophotographie 30, der Mikrophotographie 15 und der Astrophotographie 27 Seiten gewidmet.

Über alle diese Punkte findet man ausführliche, vielfach auf eigener Erfahrung beruhende Anweisungen, mit deren Hilfe der Leser einerseits die gewöhnlicheren Aufgaben leicht und sicher wird lösen können, und die anderseits ihn vielfach zur Ausdehnung des Anwendungsgebietes der Photographie anregen werden. *W. O.*

Graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen.

Von

A. C. van Rijn van Alkemade[1]).

(Mit 25 Textfiguren.)

Die Resultate der Beobachtungen über Gleichgewichtszustände von Lösungen mit festen Phasen, wie z. B. Hydraten, Doppelsalzen oder isomorphen Mischkrystallen, gewinnen sehr an Übersichtlichkeit durch geeignete graphische Darstellungen. Ein besonderes Interesse bieten diese, wenn sie sich dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik anschliessen und somit das Beobachtungsmaterial in eine für spätere theoretische Betrachtungen sehr brauchbare Form bringen. Wie man bei solchen geometrischen Veranschaulichungen zu verfahren hat, wurde von Gibbs in seinen „thermodynamischen Studien" gezeigt[2]), und ich beabsichtige im folgenden einige Spezialfälle nach seinem Beispiel zu behandeln. Eine derartige Anwendung der Thermodynamik hat einerseits zur Folge, dass einige beobachtete Thatsachen, welche auf den ersten Blick befremdend scheinen, wie z. B. das Gleichgewicht eines Hydrats mit zwei verschiedenen Lösungen, begreiflich werden, andererseits ist sie geeignet, die Aufmerksamkeit derjenigen, welche mit Untersuchungen über derartige Gegenstände beschäftigt sind, auf neue Gleichgewichtszustände zu lenken, die bisher noch nicht beobachtet wurden, deren Möglichkeit sich aber aus der Theorie vorhersagen lässt.

[1]) Die Abhandlung ist vom Verf. dem Wunsche der Herausgeber entsprechend aus den Verhandl. der Kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam (I) 1. Sec. Nr. 5, 1892 für die Zeitschrift bearbeitet worden. Der Verf. hat dabei, um das Verständnis und die Anwendung seiner Ergebnisse zu erleichtern, die analytische Behandlungsweise der ursprünglichen Abhandlung durch die graphische ersetzt, deren Wert für den vorliegenden Zweck einleuchtend ist (Red.).

[2]) Thermodynamische Studien (Übersetzung von Ostwald) S. 137.

Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildet folgender Satz:

„Ein System von Körpern, das sich bei einer gegebenen Temperatur unter einem ebenfalls gegebenen Drucke befindet, strebt einem Gleichgewichtszustande zu, in welchem die von Gibbs mit ζ bezeichnete Funktion ein Minimum ist."

Dieser Satz ist nichts anderes als eine besondere Ausdrucksweise des zweiten Hauptsatzes für den Fall, wo in einem Systeme Veränderungen vor sich gehen können, während Temperatur und Druck unveränderlich bleiben und im ganzen Gebilde konstant sind.

Bei der Anwendung dieses Satzes ist zunächst zu bemerken, dass ein System von Körpern, wenn es sich in einem Gleichgewichtszustande befindet, entweder eine homogene Mischung[1]) bildet oder aus verschiedenen homogenen Teilen besteht. Im letzteren Falle nennt man die homogenen Teile koëxistierende Phasen, und nachdem für jeden einzelnen Teil die Funktion ζ bestimmt ist, soll die Summe der so erhaltenen Werte der Minimumbedingung Genüge leisten. Dieses Minimum bezieht sich aber auf eine Vergleichung mit anderen Zuständen des Systems, welche nur unendlich kleine Abweichungen von dem betrachteten Zustande zeigen. Es kann daher der Fall eintreten, dass bei den gegebenen Werten von Temperatur und Druck mehrere Gleichgewichtszustände des Systems möglich sind, in welchen die Funktion ζ nach dieser Auffassung ein Minimum ist, welche aber untereinander endliche Unterschiede in den Werten von ζ zeigen. Diese Zustände sind alle stabil, derjenige, welchem der kleinste Wert von ζ zukommt, hat aber die Eigenschaft, dass er nie in einen der übrigen übergehen kann, während das Umgekehrte wohl möglich ist. Wir wollen das ausdrücken, indem wir jenem Zustande die „grösste Stabilität" zuschreiben. Beispiele von der Möglichkeit verschiedener Gleichgewichtszustände bei den nämlichen Werten des Druckes und der Temperatur liefern die übersättigten Lösungen und die Verzögerungserscheinungen bei der Bildung gewisser Hydrate. Es ist wohl üblich, in diesen Fällen nur denjenigen Zustand, in welchen die übrigen übergehen können, stabil zu nennen und alle andere als labile zu bezeichnen; im folgenden wollen wir jedoch nur von einem labilen Gleichgewichtszustande sprechen, wenn die Funktion ζ ein Maximum in Bezug auf unendlich kleine Abweichungen ist. In diesem Sinne aufgefasst, können also die labilen Gleichgewichtszustände nie zu stande kommen.

[1]) Die Wirkung äusserer Kräfte wird hierbei ausser acht gelassen.

A. Systeme zweier Körper.

§ 1. Wir wenden uns gleich zu dem Falle, wo die beiden Körper Wasser und wasserfreies Salz sind, und bestimmen die Zusammensetzung einer Phase durch die Menge Wasser, welche mit einer Einheit des Salzes vereinigt ist. Als Einheit wählen wir das Molekulargewicht und bezeichnen mit k die Anzahl Gramm-Molekeln Wasser, in welchen ein Gramm-Molekel Salz enthalten ist. Die Menge der Phase, welche 1 Gramm-Molekel Salz enthält, nennen wir eine „Einheit" der Phase. Jede Phase kann nun graphisch dargestellt werden durch einen Punkt, der die Zusammensetzung k zur Abscisse und den Wert von ζ für eine Einheit der Phase zur Ordinate hat. Wir wollen sagen, dass dieser Punkt die Phase vorstellt, und zur Abkürzung die Phase oft mit dem Buchstaben benennen, womit der Punkt bezeichnet ist. Lösungen verschiedener Zusammensetzung werden durch eine kontinuierliche Reihe von Punkten, d. h. durch eine Kurve dargestellt; feste Hydrate durch isolierte Punkte und das wasserfreie Salz durch einen Punkt der ζ-Axe, dessen Entfernung vom Koordinatenursprung dem Werte von ζ für eine g-Molekel des Salzes gleich ist. Die ganze Darstellung bezieht sich auf eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck (meistens den Atmosphärendruck).

§ 2. Diese Darstellung setzt uns nun sogleich in den Stand, den Wert von ζ für ein heterogenes System, das aus zwei homogenen Teilen von gegebener Zusammensetzung besteht, zu konstruieren. Die Zusammensetzung der ersten Phase sei $OP_1 = k'$, der Wert von ζ für die Einheit $PP_1 = \zeta'$ (Fig. 1); für die zweite Phase seien die entsprechenden Grössen $OQ_1 = k''$, $QQ_1 = \zeta''$. Besteht das System aus p Einheiten der ersten Phase und q der zweiten, so ist im ganzen

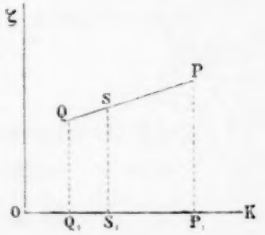


Fig. 1.

$$\zeta = p\zeta' + q\zeta''$$

und wenn $p + q = 1$ ist, d. h. wenn das ganze System ein g-Molekel Salz enthält, ist dieser Wert gleich der Ordinate des Schwerpunktes der Massen p und q, wenn man sich diese in P und Q gestellt denkt. Dieser Schwerpunkt S befindet sich in der Geraden PQ und hat zur Abscisse

$$k = pk' + qk'',$$

d. h. die Anzahl g-Molekel Wasser, welche im ganzen Systeme vor-

handen sind. Hieraus ergiebt sich, dass der Punkt S für das betrachtete, aus zwei Phasen bestehende System die nämliche Bedeutung hat, wie die Punkte P und Q für die einzelnen Phasen. Demgemäss können wir auch sagen, dass jener Punkt das zusammengesetzte System repräsentiert und zur Abkürzung von dem Systeme S reden. Wenn wir in dieser Weise die Werte der Funktion ζ auch für zusammengesetzte Systeme in unseren Figuren verzeichnen (und zwar immer für eine „Einheit", d. h. für eine Menge, welche im ganzen eine g-Molekel Salz enthält) ist noch Folgendes zu bemerken. Eine Einheit des Salzes und eine gegebene Menge Wasser (k) können noch sehr verschiedene Systeme miteinander bilden; wenigstens sind, wenn man von der Frage absieht, ob Gleichgewicht bestehen wird, sehr verschiedene Systeme denkbar. Das Ganze könnte eine homogene flüssige Phase bilden, in einzelnen Fällen eine homogene feste Phase und sich jedenfalls in sehr verschiedener Weise in zwei homogene Phasen spalten. Alle diese denkbaren Systeme werden nun, da sie die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Werte von ζ haben, durch Punkte, welche in einer vertikalen Linie liegen, dargestellt (wenn wir nämlich die Axe $O\zeta$ vertikal nach oben wählen). Ob nun eines der erwähnten Systeme in ein anderes übergehen kann, wird, da die Funktion ζ nie zunimmt, durch die relative Höhe der Punkte entschieden. Der niedrigste aller Punkte bezeichnet das System, welches nie in ein anderes übergehen wird und somit nicht nur in stabilem Gleichgewicht ist, sondern auch die grösste Stabilität besitzt.

Diese einfache Regel wird in der Folge fortwährend angewendet werden.

I. Gleichgewicht einer Lösung eines einzigen Salzes mit dem festen wasserfreien Salze.

§ 3. Wir brauchen zur Ableitung der Gleichgewichtsbedingung die ζ-Kurve für Lösungen verschiedener Zusammensetzung. Die Gleichung dieser Kurve kann nur aus einer Molekulartheorie der Lösungen hergeleitet werden[1]), indem die Konstanten den Ergebnissen experimenteller Bestimmungen zu entnehmen sind; wir können indes durch folgende Überlegungen etwas über ihren ungefähren Verlauf festsetzen. Für sehr

[1]) In der Theorie von van der Waals (Diese Zeitschr. **5**, 133), wo die Eigenschaften der Systeme zweier Körper mittelst der Funktion ψ behandelt werden, wird die Gleichung der ψ-Fläche aus des Verfassers Molekulartheorie abgeleitet.

grosse Werte von k steigt die Kurve ins Unendliche, denn die Quantität einer Lösung, welche wir eine Einheit genannt haben, wächst stetig mit zunehmenden Werten von k. Der Differentialquotient $\frac{\partial \zeta}{\partial k}$, welcher die Richtung der Kurve bestimmt, nähert sich dabei dem Werte des Potentials für eine g-Molekel reinen Wassers[1]). Die Kurve schneidet die ζ-Axe in einem Punkte, dessen Höhe gleich dem Werte von ζ für eine g-Molekel flüssigen Salzes ist. Falls die Temperatur niedriger ist als der Schmelzpunkt des Salzes, was wir hier voraussetzen wollen, würde sich jenes flüssige Salz im Zustande der „Überschmelzung" befinden. Es lässt sich weiter zeigen, dass die Kurve sich für sehr kleine Werte von k eng an die ζ-Axe anschliesst und im Schnittpunkte diese Axe berührt[2]). Schliesslich kann noch die Bedingung für die Stabilität der Lösungen zur Bestimmung des Verlaufs der Kurve verwendet werden. Wir wollen nämlich voraussetzen, dass die Lösungen in allen Verhältnissen stabil sind, d. h., dass eine bestimmte Lösung sich in keinem Falle in zwei Teile verschiedener Zusammensetzung trennt, sondern dass zwei verschiedene Lösungen, wenn sie gemischt werden, immer zu einer einzigen homogenen Lösung zusammenfliessen. Zwar sind einige Beispiele bekannt von Lösungen, welche in gewissen Zusammensetzungen dieses Verhalten nicht zeigen; diese sind aber sehr selten, und wir wollen sie nachher besonders betrachten. Es sei nun A (Fig. 2) eine Lösung und B und C zwei Punkte der Kurve in der unmittelbaren Nähe von A. Wir können uns nun denken, dass A sich in zwei Teile trennt, welche resp. die Zusammensetzungen von B und C haben, weil A zwischen B und C liegt. Der Wert von ζ für das so entstandene heterogene System ist dann die Ordinate des Punktes D von der Geraden BC, welcher in derselben Vertikallinie wie A liegt (§ 2). Die Lösung A

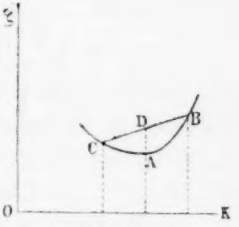


Fig. 2.

[1]) Für $k = \infty$ bedeutet $\frac{\partial \zeta}{\partial k}$ die Vermehrung von ζ, wenn zu einer unendlich grossen Quantität so gut wie reinen Wassers noch eine g-Mol. hinzugefügt wird, und diese Vermehrung ist das Potential einer g-Mol. Wasser.

[2]) Für sehr kleine Werte von k kann der Verlauf der Kurve durch die Formel $\frac{\partial \zeta}{\partial k} = A \log Bk$ dargestellt werden, wo A und B unabhängig von k, aber Funktionen von p und T sind. Setzt man $k = 0$, so wird $\frac{\partial \zeta}{\partial k} = -\infty$. Näheres hierüber findet man in der Originalabhandlung S. 14. Siehe auch Gibbs, Thermodynamische Studien S. 160.

ist nun stabil, wenn der Wert von ζ für das soeben genannte System grösser ist als für die homogene Lösung, d. h. wenn der Punkt D höher als A liegt, und dies findet statt, wenn die Kurve in A konvex nach unten ist. Unserer Voraussetzung gemäss, dass die Lösungen in allen Verhältnissen stabil sind, haben wir somit die Kurve überall konvex zu zeichnen (Fig. 3).

§ 4. Um die Bedingung für das Gleichgewicht einer Lösung mit dem festen wasserfreien Salze zu erhalten, nehmen wir auf der ζ-Axe einen Punkt A so, dass OA gleich dem Wert von ζ für eine g-Molekel des Salzes ist.

Verbindet man A mit irgend einem Punkte der Kurve durch eine Gerade, so folgt die Bedeutung der Punkte dieser letzteren aus § 2. Die Ordinaten dieser Punkte sind nämlich die Werte der Funktion ζ für heterogene Systeme, die aus dem festen Salze und der Lösung bestehen, welche durch den betrachteten Punkt der Kurve dargestellt wird. Diese Systeme enthalten sämtlich eine g-Molekel Salz und so viele g-Molekel Wasser, als den Abscissen der Punkte in der Geraden entsprechen. Unter allen Geraden, welche man von A aus nach den verschiedenen Punkten der Kurve ziehen kann, repräsentiert nun offenbar die Tangente AR die Systeme mit den kleinsten Werten von ζ. Es kann somit bei dem Druck und der Temperatur, für welche die Fig. 3 gilt, die Lösung, deren Zusammensetzung durch die Abscisse k_r des Berührungspunktes R bestimmt ist, mit dem festen Salze im Gleichgewicht sein. (Gesättigte Lösung.)

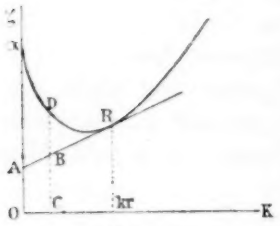


Fig. 3.

Aus einer genaueren Betrachtung der Figur ergiebt sich noch Folgendes: Denken wir uns, dass zu einer g-Molekel Salz k g-Molekel Wasser gefügt werden, und dass $k < k_r$ also z. B. $= OC$ ist. Es bildet sich nun die Lösung R, und zwar gehen, wie man leicht findet, $\frac{AB}{AR}$ g-Molekel Salz in diese Lösung ein, während $\frac{BR}{AR}$ g-Molekel in festem Zustande zurückbleiben; für das ganze System ist $\zeta = BC$. Die Punkte des Kurventeiles zwischen R und α stellen übersättigte Lösungen dar, wenn z. B. im soeben erwähnten Falle die ganze Salzmenge gelöst wäre, so wäre $\zeta = DC$ geworden, und weil dieser Wert grösser ist als BC, ist der homogene Zustand D weniger stabil als der heterogene B. Ist $k > k_r$, so ergeben die Punkte der Kurve, welche rechts von R liegen,

die möglichst kleinen Werte von ζ; in diesem Falle kann somit nur eine homogene Lösung als Gleichgewichtszustand bestehen.

§ 5. Wir können uns nun die Figur 3 auch für höhere Temperaturen gezeichnet denken (der Druck bleibe derselbe), dann ändern sich die Form der Kurve und die Höhe des Punktes A, indem die Punkte A und α, welche beim Schmelzpunkte zusammenfallen [1]), einander immer näher rücken.

Aus der letzten Bemerkung folgt, dass im allgemeinen die Abscisse des Berührungspunktes R bei höherer Temperatur kleiner wird, also die Konzentration der gesättigten Lösung grösser. Die Formveränderungen der Kurve können aber derart sein, dass k_r bei zunehmender Temperatur grösser wird, was für einige Salze z. B. Na_2SO_4 auch wirklich stattfindet. Zuletzt aber muss k_r abnehmen, weil beim Schmelzpunkte A und α zusammenfallen, und dieses Resultat wird bestätigt durch die Untersuchungen von Tilden und Shenstone über Löslichkeit bei sehr hohen Temperaturen [2]).

Steigt die Temperatur über den Schmelzpunkt, so wird A höher als α und die Möglichkeit, aus A eine Tangente an die Kurve zu ziehen, hört auf.

II. Koëxistierende flüssige Phasen.

§ 6. Einige Flüssigkeiten sind in jedem Verhältnisse mischbar, für andere dagegen, wie z. B. Wasser und Äther, können homogene Mischungen in Verhältnissen, welche zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen, nicht bestehen, sondern es bilden sich dann zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung. Dieselbe Eigentümlichkeit wurde auch beobachtet bei Lösungen einiger festen Körper in Flüssigkeiten; von Alexejew [3]) bei wässerigen Lösungen von Phenol, Benzoësäure und Salicylsäure, und von Bakhuis Roozeboom [4]) noch bei einigen anderen Lösungen. Diese Beobachtungen zwingen uns, für derartige Lösungen die Annahme fallen zu lassen, dass die Kurve der Lösungen überall konvex ist. Vielmehr erhalten wir eine unmittelbare Erklärung für die Bildung der verschieden konzentrierten Schichten, wenn wir annehmen,

[1]) Die Gleichgewichtsbedingung für die Schmelzung ist, dass die Funktion ζ, berechnet für gleiche Gewichtsmengen, im festen wie im flüssigen Zustande den nämlichen Wert haben soll. Siehe Gibbs, Thermodynamische Studien S. 109.

[2]) Phil. Trans. **175**. 1884.

[3]) Wied. Ann. **28**, 305.

[4]) Rec. des Trav. Chim. T. VIII, S. 257.

dass diese Kurve in einem Teile ihres Verlaufs konkav ist, übrigens aber für sehr grosse und sehr kleine Werte von k den nämlichen Verlauf hat, wie in Fig. 3. Es ist dann möglich, eine Doppeltangente BC (Fig. 4) zu ziehen und die Punkte dieser Tangente repräsentieren heterogene Systeme, welche aus den beiden Phasen B und C bestehen (§ 2). Jedes dieser Systeme enthält im ganzen eine g-Molekel Salz, welche zwisch... den Phasen B und C verteilt ist im umgekehrten Verhältnisse der Entfernungen von B und C, und soviele g-Molekeln Wasser als die Abscisse des Punktes andeutet. Verbindet man irgend einen Punkt der Kurve in der unmittelbaren Nähe von B mit irgend einem Punkte in der unmittelbaren Nähe von C, so zeigt ein Blick auf die Figur sofort, dass sämtliche Punkte einer solchen Geraden grössere Ordinaten, also auch grössere Werte von ζ haben, als die entsprechenden Punkte (d. h. Punkte mit gleichen Abscissen) der Doppeltangente. Die Zustände, welche die Punkte der Doppeltangente repräsentieren, sind somit Gleichgewichtszustände; zwar sind auch die homogenen Zustände, welche durch den Kurventeil zwischen B und C dargestellt werden, Gleichgewichtszustände; diese sind aber, insofern sie im konkaven Teile liegen, labil, und im übrigen Teile haben sie geringere Stabilität als die heterogenen Zustände der Geraden BC.

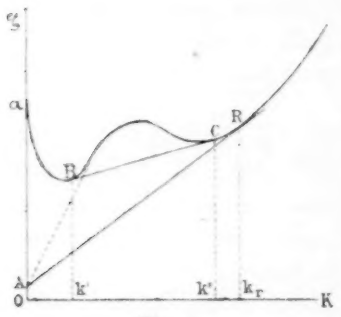


Fig. 4.

Ausser dem Gleichgewicht der beiden flüssigen Phasen ist bei den gegebenen Werten des Druckes und der Temperatur auch noch ein Gleichgewicht von einer Lösung mit dem gelösten Stoffe im festen Zustande möglich. Dies einzusehen, haben wir nur auf die ζ-Axe ein Stück OA abzumessen, gleich dem Werte von ζ für eine g-Molekel des festen Körpers, und von A aus eine Tangente an die Kurve zu ziehen; wegen der Form der Kurve in Fig. 4 sind zwei derartige Tangenten möglich. (Die ζ-Axe selbst, welche die Kurve in α berührt, wird hierbei nicht mit gerechnet.)[1]) Der Berührungspunkt mit einer dieser Tangenten liegt aber zwischen B und C; dieses Gleichgewicht wird somit, wenn es nicht wirklich labil ist, doch eine sehr geringe Stabilität haben; auch sind keine Beispiele bekannt von dem Auftreten zweier Gleich-

[1]) Eine dritte Tangente, welche die Kurve im konkaven Teile berührt, repräsentiert offenbar labile Gleichgewichtszustände.

gewichte dieser Art bei den nämlichen Werten von Druck und Temperatur. Wohl haben Alexejew und Bakhuis Roozeboom bei derselben Temperatur zwei verschiedene Gleichgewichte, nämlich das der flüssigen Phasen und das des festen Körpers mit einer Lösung beobachtet, letzteres hat aber die grösste Stabilität, denn die Doppeltangente BC liegt in Fig. 4 gänzlich über der Tangente AR; das Gleichgewicht der flüssigen Phasen ist somit in diesem Falle als eine übersättigte Lösung, welche sich in zwei Teile getrennt hat, zu betrachten.

§ 7. Man kann sich die Fig. 4 für verschiedene Temperaturen konstruiert denken; es ändern sich dann die Form der Kurve und die Höhe des Punktes A, und indem sich die Temperatur dem Schmelzpunkte des festen Körpers nähert, kommen auch die Punkte A und α einander immer näher. Zieht man nun in jeder Figur die Tangenten BC und AR, so wird es eine bestimmte Temperatur geben, bei welcher diese zusammenfallen, oder m. a. W. bei einer bestimmten Temperatur berührt die Tangente aus A die Kurve in zwei Punkten (Fig. 5). Es besteht

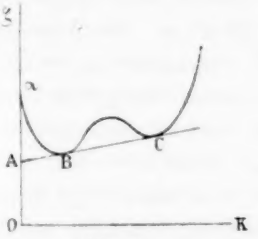


Fig. 5.

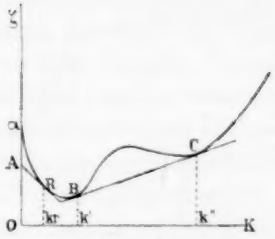


Fig. 6.

dann ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht dreier Phasen: der feste Körper und die zwei verschieden konzentrierten Lösungen. Alexejew, der dieses Gleichgewicht beobachtete bei einer wässerigen Benzoësäurelösung bei 98° und bei einer Phenollösung bei 2°, nennt diese Temperatur den „Schmelzpunkt unter Wasser". Diese Bezeichnung ist aber nicht richtig; zwar verwandelt sich bei der genannten Temperatur der feste Körper in eine Flüssigkeit, welche scheinbar der geschmolzene Stoff ist, bei näherer Untersuchung zeigt sich aber, dass diese Flüssigkeit die sehr konzentrierte Lösung ist, welche in Fig. 5 durch den Punkt B dargestellt wird. Wir wollen somit die Temperatur des vollständigen Gleichgewichtes als „Übergangstemperatur" bezeichnen.

Bei höheren Temperaturen nähern sich die Punkte A und α noch mehr; es kann aus A die Tangente AR gezogen werden (Fig. 6), welche

das Gleichgewicht der festen Substanz mit der sehr konzentrierten Lösung R darstellt, ausserdem ist auch ein Gleichgewicht der flüssigen Phasen B und C möglich. Letzteres hat nun aber nicht mehr den Charakter einer übersättigten Lösung, und es hängt nur von den Quantitäten der beiden Stoffe, welche zusammengebracht werden, ab, welches Gleichgewicht zu stande kommt. Ist $k > k''$ (k ist die Anzahl g-Mol. Wasser, welche auf 1 g-Molekel feste Substanz im ganzen Systeme vorkommen), so bildet sich eine homogene Lösung; liegt k zwischen k' und k'', so entsteht das Gleichgewicht der flüssigen Phasen; liegt k zwischen k' und k_r, so entsteht wiederum eine homogene Lösung, und endlich, wenn $k < k_r$ ist, kommt das heterogene Gleichgewicht der Phasen A und R zu stande.

§ 8. Bei der kontinuierlichen Formveränderung, welche die Kurve bei Temperaturerhöhung erleidet, kann der Fall eintreten, dass die beiden Berührungspunkte mit der Doppeltangente einander näher rücken und zuletzt zusammenfallen. Der Punkt der Kurve, wo dies stattfindet, stellt nach der Bezeichnungsweise von Gibbs eine kritische Phase dar, indem zwei koëxistierende Phasen da identisch werden. Die Temperatur, bei welcher so die Biegung aus der Kurve verschwindet, wollen wir die „Mischtemperatur" nennen, weil von da an alle Mischungsverhältnisse möglich sind. Wie hoch die Mischungstemperatur ist, hat grossen Einfluss auf die Erscheinungen, welche im vorigen Paragraphen beschrieben worden sind. Liegt sie z. B. sehr tief, so kommt das vollständige Gleichgewicht der Fig. 5 nicht zu stande, weil die Biegung schon verschwunden ist, ehe die Doppeltangente durch A geht. Liegt sie höher als der Schmelzpunkt der festen Substanz, so sind über diese Temperatur noch koëxistierende Phasen möglich. Bei den Untersuchungen von Alexejew und Bakhuis Roozeboom sind alle diese Fälle beobachtet worden, wie aus den graphischen Darstellungen ihrer Resultate sofort zu ersehen ist. Für wässerige Benzoësäurelösungen bestimmte Alexejew die Übergangstemperatur auf 98°, die Mischtemperatur auf 115°; der Schmelzpunkt der Benzoësäure ist 125°. Für ~~Benzol~~ Ehenzol ist die Übergangstemperatur 2°, der Schmelzpunkt 40°, die Mischtemperatur 67°. Die gewöhnliche Löslichkeitskurve, wo die Konzentrationen der Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen mit der festen Substanz im Gleichgewicht sind, graphisch dargestellt werden, wird bei den genannten Stoffen geschnitten von der Kurve der koëxistierenden Lösungen, und die scheinbar plötzliche Änderung der Löslichkeit in den Schnittpunkten findet ihre Erklärung in dem Übergang von Fig. 4 auf Fig. 6.

Für Salicylsäure und Wasser liegt die Mischtemperatur bei 94°; die Löslichkeitskurve wird hier nicht geschnitten von der Kurve der koëxistierenden Lösungen, es besteht somit keine Übergangstemperatur und die koëxistierenden Lösungen sind immer als übersättigte Lösungen zu betrachten. Das nämliche Verhalten wurde von Bakhuis Roozeboom beim Kaliumsalz des Trinito-Oxyphenylmethylnitramins beobachtet, wo die Mischtemperatur bei 34°.5 liegt. Die Verbindung $AsBr_3$ verhielt sich wie Phenol und Benzoësäure; die Übergangstemperatur ist hier 24°, der Schmelzpunkt 27°.5, und die Mischtemperatur war bei 200° noch nicht erreicht.

III. Gleichgewicht von Salzlösungen mit festen Hydraten.

§ 9. Ein festes Hydrat wird dargestellt durch einen Punkt, der den Wassergehalt des Hydrates ($\varkappa$) zur Abscisse und den Wert der Funktion ζ für eine Einheit des Hydrates zur Ordinate hat. Ziehen wir aus diesem Punkte eine Tangente an die Kurve der Lösungen, so bezeichnen die Punkte dieser Tangente heterogene Systeme, die aus dem Hydrate und der Lösung, welche von dem Berührungspunkte dargestellt wird, bestehen (§ 2). Dass diese Systeme Gleichgewichtszustände sind, ergiebt sich aus der Betrachtung der Geraden, welche man vom Hydratenpunkte nach den Punkten der Kurve in der unmittelbaren Nähe des Berührungspunktes ziehen kann. Falls die Kurve im Berührungspunkte konvex ist, liegen diese Geraden sämtlich höher als die Tangente, welche somit unter den gegebenen Umständen die kleinsten Werte von ζ giebt und stabile Gleichgewichte repräsentiert. Wäre die Kurve im Berührungspunkte konkav gewesen, so hätte die Tangente die grössten Werte von ζ, also einen labilen Gleichgewichtszustand ergeben. Weil die hier behandelte Theorie zur Erklärung der beobachteten Thatsachen beitragen soll und bei den hydratbildenden Salzen noch keine Fälle von koëxistierenden flüssigen Phasen beobachtet sind, können wir der Kurve der Lösungen die Form geben, welche in Figur 1 gezeichnet und in § 1 abgeleitet wurde. Aus dieser Form folgt, dass von einem Punkte ausserhalb der Kurve zwei Tangenten gezogen werden können, dass somit das Hydrat bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke mit zweierlei Lösungen im Gleichgewicht sein kann, deren eine R_1 einen grösseren und die andere R_2 einen kleineren Was-

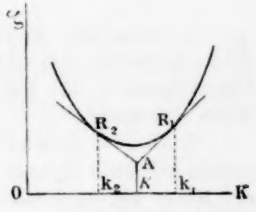


Fig. 7.

sergehalt hat als das Hydrat (Fig. 7)[1]. Es hängt wieder von der Zusammensetzung des ganzen Systems ab, welches Gleichgewicht zu stande kommen wird. Sind 1 g-Molekel wasserfreies Salz und k g-Mol. Wasser vorhanden und liegt k zwischen $\varkappa$ und k_1, so entsteht das Gleichgewicht des Hydrats mit der Lösung R_1; der Wert von ζ für das ganze System ist gleich der Ordinate des Punktes von AR_1, welcher k zur Abscisse hat und die Quantitäten Salz, welche in der Lösung und im Hydrate enthalten sind, verhalten sich wie $k-\varkappa$ und $k_1-\varkappa$. Liegt k zwischen $\varkappa$ und k_2, so entsteht das Gleichgewicht des Hydrats mit der Lösung R_2.

§ 10. Denken wir uns die Fig. 7 auch für andere Temperaturen konstruiert, so ändern sich die Form der Kurve und die Höhe des Punktes A. Dieser Punkt nähert sich bei Temperaturerhöhung der Kurve[2], und schliesslich wird eine Temperatur erreicht, wo er auf der Kurve liegt. Das Hydrat ist dann im Gleichgewicht mit einer Lösung von der nämlichen Zusammensetzung, und die betreffende Temperatur kann somit der Schmelzpunkt des Hydrates genannt werden. Bei noch höheren Temperaturen liegt A innerhalb der Kurve, es können dann keine Tangenten mehr gezogen werden, d. h. es sind keine Gleichgewichte des Hydrats mit Lösungen mehr möglich.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die allgemeine Form der Löslichkeitskurve eines Hydrats derart sein wird, dass sie von einer Senkrechten zur Temperaturaxe in zwei Punkten geschnitten wird und auf der Seite der höheren Temperaturen begrenzt wird von einer Tangente, welche ebenfalls senkrecht zur Temperaturaxe steht. Die Abscisse des Berührungspunktes mit dieser Tangente ist der Schmelzpunkt des Hydrates, und die Ordinate giebt die Zusammensetzung des Hydrates an. Auf diesen eigentümlichen Verlauf der Löslichkeitskurve ist zuerst Herr Bakhuis Roozeboom durch die Ergebnisse seiner Untersuchungen geführt worden[3]. Er hat ihn festgestellt für das Hydrat $CaCl_2 6H_2O$ und vor kurzem auch für $Fe_2Cl_6 12H_2O$, $7H_2O$, $5H_2O$ und $4H_2O$[4].

[1] Es ist eine wesentliche Bedingung für die allgemeine Gültigkeit dieser Schlussfolgerung, dass die Kurve die ζ-Axe berührt. Sonst könnte einer der Berührungspunkte (R_2) auf die negative Seite der K-Axe fallen und hätte somit keine Bedeutung.

[2] Aus der Annäherung von A an die Kurve folgt nicht unmittelbar, dass auch die Punkte R_1 und R_2 einander näher kommen, denn die Formveränderung der Kurve könnte derart vor sich gehen, dass sie temporär auseinander gingen. Schliesslich müssen sie einander jedoch näher rücken, weil sie beim Schmelzpunkte zusammenfallen.

[3] Diese Zeitschr. **4**, 63. 1889. [4] Diese Zeitschr. **10**, 474. 1892.

Ausserdem hat nur Pickering ihn beobachtet bei den Hydraten der Schwefelsäure $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 5H_2O$[1]). In diesen Beispielen kommt aber nur ein Teil der Kurve zum Vorschein, bei $CaCl_2 6H_2O$ sogar ein sehr kleiner Teil und bei allen übrigen untersuchten Hydraten ist der zweite Zweig der Kurve nicht bekannt.

Die Ursache, weshalb meistens nur ein kleiner Teil der Löslichkeitskurve experimentell bestimmt werden kann, liegt in dem Auftreten neuer Hydrate von kleinerem Wassergehalt oder auch des wasserfreien Salzes bei höheren Temperaturen.

§ 11. Der Zusammenhang zwischen den Gleichgewichten von Lösungen mit verschiedenen Hydraten des nämlichen Salzes kann in unserer geometrischen Darstellung folgenderweise gezeigt werden. Jedes Hydrat wird dargestellt durch einen Punkt, der den Wassergehalt zur Abscisse und den Wert von ζ für die Einheit zur Ordinate hat. Haben wir nun zwei derartige Punkte ausserhalb der Kurve der Lösungen, so kann aus jedem eine Tangente an diese Kurve gezogen werden und jede dieser Tangenten repräsentiert einen bestimmten Gleichgewichtszustand; derjenige, welcher am niedrigsten liegt, ergiebt aber für gleiche Abscissen die kleinsten Werte von ζ, d. h. das stabilste Gleichgewicht. Indem nun bei verschiedenen Temperaturen die Form der Kurve und die Höhe der beiden Hydratenpunkte sich ändern, kann der Fall eintreten, dass bei einer bestimmten Temperatur die beiden Tangenten zusammenfallen (siehe Fig. 8). Bei dieser Temperatur (Übergangstemperatur) ist ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht der drei Phasen A_1, A_2 und R möglich. Dieses Gleichgewicht wird zu stande kommen, wenn das Mischverhältnis k des ganzen Systems zwischen $\varkappa_1$ und k_r liegt. Die Beobachtungen lehren, dass bei Temperaturerhöhung ein Gleichgewicht mit einem Hydrate von kleinerem Wassergehalt entsteht; wird somit die Fig. 8 für eine Temperatur, welche ein wenig höher als die Übergangstemperatur ist, konstruiert, so liegt A_2 oberhalb der Tangente aus A_1 (Fig. 9). Obgleich nun das Gleichgewicht von A_2 mit der Lösung R_2 weniger stabil ist als das von A_1 mit R_1, kann es doch,

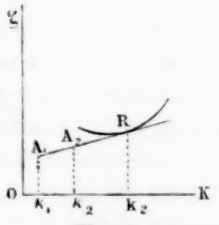


Fig. 8.

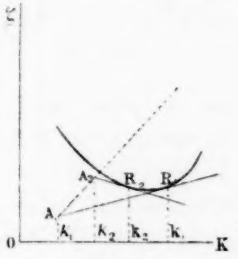


Fig. 9.

[1]) Journ. Chem. Society 57, 338. 1890.

wenn k zwischen k_2 und $\varkappa_2$ liegt, zu stande kommen. In der That lehren die Beobachtungen über Verzögerungserscheinungen, dass auch oberhalb der Übergangstemperatur das Gleichgewicht mit dem Hydrate vom grösseren Wassergehalt fortbestehen kann. Das Gleichgewicht vom Hydrate des Glaubersalzes $Na_2SO_4.10H_2O$ geht bei 33° über in das Gleichgewicht mit dem wasserfreien Salze, und doch haben Tilden und Shenstone noch für einige Temperaturen über 33° ersteres Gleichgewicht erhalten[1]). Auch bei den Hydraten des Thoriumsulfats sind von Herrn Bakhuis Roozeboom auffallende Verzögerungserscheinungen beobachtet[2]). Bei fortwährender Temperaturerhöhung kommt endlich der Punkt A_2 auf die Kurve, der Schmelzpunkt des Hydrates A_2 ist dann erreicht; weil aber vorher schon der Punkt A_2 über die Tangente A_1R_1 gekommen ist, kann die Schmelzung des Hydrates nie als der stabilste Gleichgewichtszustand auftreten[3]).

Für Temperaturen unter der Übergangstemperatur liegt die Tangente A_1R_1 höher als A_2R_2 (Fig. 10). Liegt nun k zwischen k_2 und $\varkappa_2$, so entsteht das Gleichgewicht von A_2 und R_2, liegt aber k zwischen $\varkappa_2$ und $\varkappa_1$, so bilden sich die beiden Hydrate A_1 und A_2 ohne Lösung, weil in diesem Falle die Gerade A_1A_2 die kleinsten Werte von ζ ergiebt.

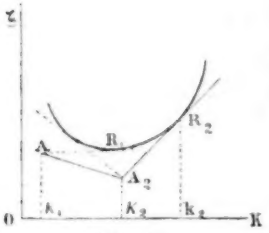


Fig. 10.

Denken wir uns die Konzentrationen der Lösungen R_1 und R_2, welche mit den Hydraten A_1 und A_2 bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht sind, graphisch dargestellt ohne Rücksicht auf die Frage, welches Gleichgewicht bei jeder Temperatur die grösste Stabilität hat, so entstehen zwei Kurven, welche beide den im vorigen Paragraphen beschriebenen Verlauf haben und einander bei der Übergangstemperatur schneiden. Lassen wir aber von jeder Kurve diejenigen Teile, welche Gleichgewichtszuständen von geringerer Stabilität entsprechen (wie A_2R_2 in Figur 9 und A_1R_1 in Figur 10), fort, so bleibt scheinbar eine einzige Kurve übrig, die bei der Übergangstemperatur einen Knick hat. Dass es aber notwendig ist, immer zu bedenken, dass man in Wirklichkeit zwei sich schneidende Kurven vor sich hat, ergiebt sich aus den Verlängerungen diesseits und jenseits des Schnittpunktes, welche bei den Verzögerungserscheinungen bestimmt wurden.

[1]) Phil. Trans. **175.** 1884. [2]) Diese Zeitschr. **5,** 198.

[3]) In der genannten Untersuchung teilen Tilden und Shenstone mit, dass es ihnen gelungen sei, den Schmelzpunkt von $Na_2SO_4.10H_2O$ zu bestimmen.

§ 12. Wenn bei der Übergangstemperatur die Tangenten aus A_1 und A_2 zusammenfallen, kann die relative Lage der Punkte A_1, A_2 und R derart sein, dass R in der Mitte liegt (Fig. 11). Es sind wirklich derartige Übergänge beobachtet worden, wo der Wassergehalt der Lösung, welche mit den beiden Hydraten im Gleichgewicht war, zwischen z_1 und z_2 lag. So finden wir in den Untersuchungen des Herrn Bakhuis Roozeboom über die Hydrate von Chlorcalcium, dass bei 29°.2 die beiden Hydrate $CaCl_2.6H_2O$ und $CaCl_2.4H_2O$ im Gleichgewicht sind mit einer Lösung $CaCl_2 = 5{\cdot}41\,H_2O$. Bei Temperaturen oberhalb der Übergangstemperatur schneidet dann die Gerade A_1A_2 die Kurve (Fig. 12),

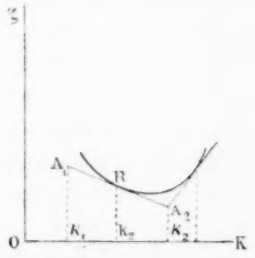


Fig. 11.

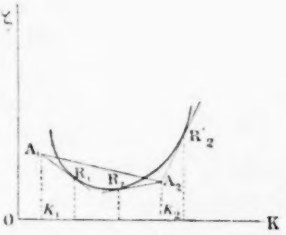


Fig. 12.

wodurch die Möglichkeit entsteht, aus A_1 eine und aus A_2 zwei Tangenten an die Kurve zu ziehen[1]). Daher können bei diesen Temperaturen drei verschiedene heterogene Gleichgewichte bestehen, und es hängt nur von dem Mischungsverhältnisse im ganzen Systeme ab, welches Gleichgewicht zu stande kommt. Der Punkt A_2 nähert sich bei fortgesetzter Temperaturerhöhung immer mehr der Kurve, und endlich kommt er auf die Kurve, so dass nur bei dieser Lage der Punkte A_1 und A_2 eine Schmelzung des Hydrates A_2 als stabiler Gleichgewichtszustand beobachtet werden kann. Nur bei dieser Lage der Punkte A_1 und A_2 zeigt denn auch die Löslichkeitskurve des Hydrates A_2 den Verlauf, der in § 10 beschrieben wurde.

Für Temperaturen unter der Übergangstemperatur liegt A_1A_2 ganz ausserhalb der Kurve (Fig. 10); es können jetzt zwar wieder die drei Tangenten gezogen werden, aber zwei davon liegen oberhalb A_1A_2. Die Punkte von A_1A_2 bezeichnen hier wieder Systeme, welche aus den beiden festen Hydraten ohne Lösung bestehen; sie haben grössere Sta-

[1]) Zwar kann auch aus A_1 noch eine zweite Tangente gezogen werden, das Zustandekommen des von ihr bezeichneten Gleichgewichtes hängt aber zusammen mit der Stabilität von Hydraten, welche durch Punkte links von A_1 dargestellt werden können, oder von dem wasserfreien Salze.

bilität als die Gleichgewichte, welche von den beiden punktierten Tangenten dargestellt werden. Ausser diesen Systemen ist dann weiter noch das Gleichgewicht von A_2 mit der Lösung R_2 möglich, das zu stande kommt, wenn k zwischen x_2 und k_2 liegt.

§ 13. In den Übergangspunkten zweier Hydrate und im Gleichgewicht zweier koëxistierenden Lösungen mit einer festen Phase (Fig. 5) sind wir Beispielen von Gleichgewichten dreier Phasen aus zwei Körpern begegnet. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften verdienen sie eine nähere Betrachtung. Die Punkte, welche die drei Phasen darstellen, liegen dann in einer Geraden (Figur 13), was bei gegebenem Drucke nur bei einer bestimmten Temperatur (Übergangstemperatur) geschehen kann. Der mittlere Punkt Q hat nun zweierlei Bedeutung, erstens kann er eine Einheit der zweiten Phase bezeichnen, zweitens aber auch ein heterogenes Gebilde, das im ganzen dieselbe Zusammensetzung hat wie diese Einheit, aber aus den beiden Phasen P und R besteht (§ 2). Es kann daher bei der Übergangstemperatur eine Einheit der zweiten Phase auf Kosten der beiden anderen Phasen gebildet werden ohne Änderung von ζ und, wie man leicht findet, sind dazu $\frac{k''' - k''}{k''' - k'}$ Einheiten von der ersten und $\frac{k'' - k'}{k''' - k'}$ von der zweiten Phase nötig[1]).

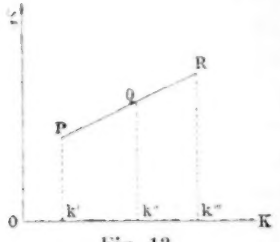


Fig. 13.

Die Wärmemenge, welche bei dieser Bildung dem Systeme zugeführt werden muss, um die Temperatur konstant zu erhalten, ist

$$W = T\,(\eta_Q - \eta_{P.R}).$$

Es bedeuten in dieser Formel: T die Übergangstemperatur, η_Q die Entropie einer Einheit der Phase Q und $\eta_{P.R}$ die Entropie von den Quantitäten der Phasen P und R, welche zusammen eine Einheit von Q ausmachen.

---

[1]) Die Bedeutung der übrigen Punkte der Geraden PR ist somit auch unbestimmt. Zwar ist die Zusammensetzung des Systems im ganzen bestimmt durch die Abscisse des Punktes, welche die gesamte Wassermenge im Systeme andeutet (die Salzmenge ist immer 1 g-Mol.); die Verteilung in die drei Phasen ist es aber nicht, weil die Menge der zweiten Phase auf Kosten der beiden anderen zunehmen kann ohne Änderung von ζ. In Bezug auf derartige Umsetzungen ist somit das Gleichgewicht als neutral zu betrachten.

Weil $\eta = -\frac{\partial \zeta}{\partial T}$ ist[1]), wird

$$W = -T\left\{\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_Q - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P.R}\right\}$$

und aus dieser Gleichung folgt die relative Lage der Punkte P, Q und R bei Änderung der Temperatur. Steigt die Temperatur um δT^0, so steigt der Punkt Q, wenn er die Phase Q bedeutet, um $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_Q \delta T$, wenn er aber als ein Punkt der Geraden PR betrachtet wird, beträgt die Steigung $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P.R} \delta T$. Ist somit W negativ, d. h. wird bei der Bildung der Phase Q keine Wärme aufgenommen, sondern entwickelt, so wird

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_Q > \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P.R}$$

und der Punkt Q kommt bei Temperaturerhöhung oberhalb der Geraden PR zu liegen. Das Umgekehrte findet statt, wenn W positiv ist. Wenden wir dieses Resultat auf den Übergang von Fig. 8 an, wo der Punkt A_2 bei Temperaturerhöhung über $A_1 R$ kommt[2]), so bedeutet dies, dass die Bildung des Hydrates A_2 aus A_1 und der Lösung R unter Wärmeentwicklung stattfindet. In Fig. 11 haben wir, den Beobachtungen gemäss, angenommen, dass die Gerade $A_1 A_2$ bei Temperaturerhöhung die Kurve schneidet. Die thermodynamische Bedeutung dieser Annahme ist hier, dass bei der Bildung der Lösung R aus den Hydraten A_1 und A_2 Wärme von aussen aufgenommen wird[3]).

B. Systeme dreier Körper.

§ 14. Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer homogenen Mischung dreier Körper sind zwei Veränderliche nötig und verschiedene

[1]) Siehe die Originalabhandlung S. 5. Auch Gibbs S. 104.

[2]) In diesem Falle ist R bei der Übergangstemperatur der Berührungspunkte der ζ-Kurve mit der Tangente aus A_1. Bei einer Temperatur, welche um δT^0 höher ist, haben wir dann mit R den Punkt der Kurve zu bezeichnen, der dieselbe Abscisse hat, wie der genannte Berührungspunkt.

[3]) Die Volumänderung bei der Bildung einer Einheit von Q ist

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_Q - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_{PR},$$

und von dem Vorzeichen dieser Änderung hängt es ab, ob Q bei Erhöhung des Druckes (während T konstant bleibt) oberhalb oder unterhalb PR liegen wird.

Grössen können dazu verwendet werden[1]). Weil in folgendem ausschliesslich von Systemen, welche aus Wasser und zwei Salzen bestehen, die Rede sein wird, habe ich im Anschluss an die Darstellung bei Systemen zweier Körper folgende Veränderlichen angenommen. Eine „Einheit" der Mischung nenne ich eine Quantität, welche $1-y$ g-Mol. des ersten Salzes, y des zweiten und k g-Molekel Wasser enthält, dann bestimmen y und k die Zusammensetzung der Mischung. Mittelst dieser Veränderlichen kann nun jede homogene Mischung von zwei Salzen und Wasser geometrisch durch einen Punkt dargestellt werden, der die Werte von k und y für diese Mischung als rechtwinklige Koordinate hat (Fig. 14). Weil y immer zwischen 0 und 1 liegt, bilden die Punkte, welche Mischungen aller möglichen Zusammensetzungen bezeichnen, einen Streifen von der Breite eins, der sich in der Richtung der positiven K-Axe ins Unendliche ausdehnt. Die Punkte der Y-Axe zwischen 0 und 1 stellen Salzmischungen ohne Wasser dar, die Punkte der K-Axe Mischungen von Wasser mit dem ersten Salze und die Punkte einer Parallelen zur K-Axe, in der Entfernung eins, Mischungen von Wasser und dem zweiten Salze.

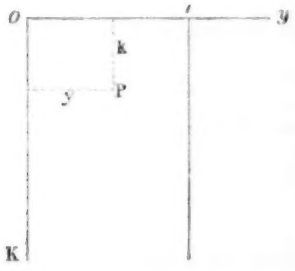


Fig. 14.

Zur Bezeichnung des thermodynamischen Zustandes einer bestimmten Phase denken wir uns im bezüglichen Punkte eine Senkrechte zur KY-Ebene und darauf ein Stück abgemessen gleich dem Werte von ζ für eine „Einheit" der Phase. Für wässerige Lösungen verschiedener Zusammensetzung erhalten wir so eine kontinuierliche Folge von Punkten, welche über dem erwähnten Streifen liegen und zusammen eine Fläche bilden (die ζ-Fläche der Lösungen). Nehmen wir nun eine dritte Axe, die ζ-Axe in O, senkrecht zur KY-Ebene an, so wird die genannte Fläche begrenzt von der ζY-Ebene, der ζK-Ebene und der Ebene $y=1$; in der Richtung, in welcher k wächst, ist sie unbegrenzt. Zu bemerken ist noch, dass die Schnittlinien der Fläche mit den Ebenen $y=0$ und $y=1$ die ζ-Kurven (§ 1) für Lösungen des ersten resp. des zweiten Salzes sind.

[1]) In den Abhandlungen der Herren Schreinemakers (Diese Ztschr. **9**, 57) und Bakhuis Roozeboom (**10**, 145) über Doppelsalze sind die Konzentrationen der beiden Salze als Veränderliche gewählt.

§ 15. Wenn die Werte von ζ für die Einheiten dreier Phasen bekannt sind, können die Werte von ζ für alle heterogene Systeme, welche aus diesen Phasen bestehen, mittelst der soeben beschriebenen Darstellung konstruiert werden. Enthält ein System a Einheiten von der Phase A (Fig. 15), b von der Phase B und c von der Phase C, so ist für das ganze System

$$\zeta = a\zeta' + b\zeta'' + c\zeta''',$$

wenn $AA_1 = \zeta'$, $BB_1 = \zeta''$, $CC_1 = \zeta'''$ ist. Wenn $a + b + c = 1$ ist, d. h. wenn das System im ganzen eine g-Molekel Salz enthält, ist dieser Wert von ζ gleich der Höhe des Schwerpunktes der Massen a, b und c, wenn man sich diese in A, B und C gestellt denkt. Dieser Schwerpunkt liegt in der Ebene des Dreiecks ABC und die Koordinaten der Projektion auf der KY-Ebene sind

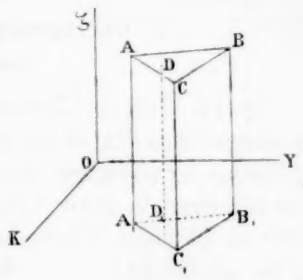


Fig. 15.

$$y = ay' + by'' + cy''',$$

d. h. die Menge des zweiten Salzes im ganzen Systeme, und

$$k = ak' + bk'' + ck''',$$

d. h. die gesamte Wassermenge.

Aus dem vorhergehenden folgt die Bedeutung der Punkte des Dreiecks ABC. Jeder Punkt, z. B. D, dieses Dreiecks bezeichnet ein heterogenes System, das aus den Phasen A, B und C besteht und dessen Zusammensetzung durch die Koordinaten der Projektion D_1 angedeutet wird, indem es im ganzen eine g-Molekel Salzmischung enthält.

Somit hat der Punkt D für das heterogene System vollkommen dieselbe Bedeutung wie die Punkte A, B, C für die homogenen Phasen. Übrigens lässt sich hier eine derartige Bemerkung machen wie in § 2 für Systeme zweier Körper. Die Quantitäten der drei Stoffe, welche zusammen eine Einheit des betrachteten heterogenen Systems ausmachen, können natürlich sehr verschiedene Systeme miteinander bilden, wenn man von der Frage absieht, ob Gleichgewicht besteht oder nicht. Die Punkte, welche diese verschiedenen Systeme darstellen, liegen alle in derselben vertikalen Linie, und derjenige, welcher am niedrigsten liegt, repräsentiert das Gleichgewichtssystem von der grössten Stabilität.

§ 16. Verbindet man die Punkte, welche zwei bestimmte Phasen darstellen, durch eine Gerade, so bezeichnen die Punkte dieser letzteren Systeme, welche aus den beiden Phasen bestehen und die Koordinaten

der Projektionen dieser Punkte auf der KY-Ebene bezeichnen die Quantitäten der drei Stoffe, aus welchen die Systeme zusammengesetzt sind.

I. Gleichgewicht von Lösungen zweier Salze mit den festen Salzen.

§ 17. Für die Behandlung der allgemeinen Eigenschaften dieses Gleichgewichts ist es notwendig, eine Vorstellung von der Gestalt der ζ-Fläche der Lösungen zu haben. Zunächst wollen wir voraussetzen, dass die Lösungen in allen Verhältnissen stabil sind (§ 3). Weil wir wissen, dass es Lösungen einzelner Salze giebt, für welche diese Voraussetzung nicht zutrifft (A II), unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass derartige Ausnahmen auch für Lösungen zweier Salze bestehen können. Zur Zeit sind aber noch keine Beispiele davon bekannt, so dass wir uns jedenfalls bei der Anwendung auf untersuchte Beispiele auf den Fall vollkommener Mischbarkeit beschränken können. Denken wir uns nun durch einen bestimmten Punkt auf der Fläche eine Vertikalebene gebracht, so schneidet diese Ebene die Fläche in einer Kurve, und obiger Voraussetzung gemäss ist diese Kurve nach unten konvex. (Siehe Fig. 2. Diese Behauptung wird hier ebenso bewiesen wie dort.) Dasselbe ist wahr für die Schnittkurven mit allen möglichen Vertikalebenen, die durch den betrachteten Punkt gebracht werden können, und die Fläche ist somit, von unten gesehen, in allen Richtungen konvex. Diese Eigenschaft, welche die Fläche in allen ihren Punkten besitzt, kann auch so ausgedrückt werden, dass sie in jedem Punkte gänzlich über der Tangentialebene liegt.

Eine zweite Eigenschaft von der ζ-Fläche der Lösungen ist, dass sie von der ζY-Ebene, der ζK-Ebene und der Ebene $y=1$ berührt wird; diese Eigentümlichkeit hat einen gleichen Grund wie die einfachere bei der Kurve in § 3 [1]).

§ 18. Wenn die beiden festen Salze wasserfrei sind, wird das erste dargestellt durch einen Punkt (P) der ζ-Axe, dessen Höhe dem Werte von ζ für eine g-Molekel dieses Salzes gleich ist, und das zweite von einem derartigen Punkt (Q) einer Parallelen zur ζ-Axe, welche man in der ζY-Ebene, im Abstande eins von dieser Axe, ziehen kann (Fig. 16).

Verbinden wir P und Q durch eine Gerade und legen wir durch diese eine Tangentialebene an die ζ-Fläche der Lösungen, so stellt der

[1]) Siehe hierüber die Originalabhandlung S. 33.

Berührungspunkt R die Lösung dar, welche mit P und Q im Gleichgewicht sein kann.

Diese Behauptung zu beweisen, betrachten wir zunächst das Dreieck PQR, welches entsteht, wenn man P und Q mit dem Berührungspunkte verbindet. Die Punkte dieses Dreiecks bezeichnen heterogene Gebilde aus den Phasen P, Q und R (§ 15). Verbinden wir nun Punkt P und Q mit irgend einem anderen Punkte der Fläche, in der unmittelbaren Nähe von R, so entsteht ein Dreieck, dessen Punkte Gebilde von P, Q und einer anderen Lösung bezeichnen. Weil nun die Fläche gänzlich über der Tangentialebene in R liegt, liegen sämtliche Punkte des zweiten Dreiecks höher als die entsprechenden Punkte von PQR (d. h. Punkte, welche in derselben Vertikalen liegen). Die Gebilde, welche von den Punkten des Dreiecks in der Tangentialebene dargestellt werden, haben somit unter den gegebenen Umständen die kleinsten Werte von ζ oder mit anderen Worten, die drei Phasen P, Q und R sind im Gleichgewicht.

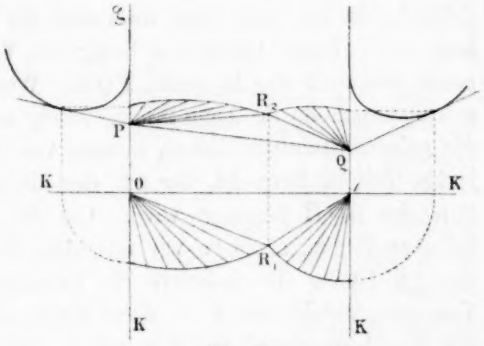


Fig. 16.

§ 19. Eine Tangentialebene, welche nur durch P und nicht durch Q geht, berührt die Fläche in einem Punkte, der eine Lösung darstellt, welche nur mit dem ersten Salze im Gleichgewicht ist. Verbindet man nämlich den Berührungspunkt mit P durch eine Gerade, so stellen die Punkte dieser letzteren heterogene Gebilde aus zwei Phasen dar (§ 16): aus dem ersten Salz und der Lösung, welche von dem Berührungspunkte dargestellt wird. Legen wir weiter durch diese Gerade eine Vertikalebene, so zeigt ein Blick auf die Schnittfigur, welche der Fig. 1 sehr ähnlich ist, sofort, dass die Gebilde aus den genannten zwei Phasen kleinere Werte von ζ haben als alle anderen Gebilde von gleicher Zusammensetzung und somit Gleichgewichtszustände sind. Das Gleichgewicht des ersten Salzes mit einer Lösung ist aber unbestimmt, denn es sind mehrere Tangentialebenen möglich, welche durch P gehen. Diese Ebenen umhüllen einen Kegel, und die Punkte der Berührungskurve dieses Kegels mit der Fläche der Lösungen stellen sämtliche

Lösungen dar, welche mit dem ersten Salze allein im Gleichgewicht sein können.

Zu den Tangentialebenen, welche durch P gehen, gehört auch die im vorigen Paragraphen besprochene Ebene, welche zugleich durch Q geht und das Dreieck PQR enthält. Aus unserer Vorstellung von der ζ-Fläche der Lösungen folgt, dass auch der Berührungskegel überall oberhalb ihrer Tangentialebenen liegt; ein Teil des Berührungskegels liegt somit oberhalb des Dreiecks PQR. Wenn wir nun bloss die Gleichgewichtszustände ins Auge fassen, welche unter den gegebenen Umständen die grösste Stabilität haben, kommt von dem Berührungskegel nur derjenige Teil in Betracht, der auf der einen Seite von der Seite PR des Dreiecks RQR begrenzt wird. Um die Begrenzung auf der anderen Seite zu finden, erinnern wir uns, dass die Schnittkurve der Fläche mit der ζK-Ebene die ζ-Kurve für Lösungen des ersten Salzes ist; die Tangente, welche aus P an diese Kurve gezogen werden kann, begrenzt den Berührungskegel auf der linken Seite.

Auch durch Q können Tangentialebenen an die Fläche gelegt werden, welche einen Berührungskegel einhüllen. Aus dem vorhergehenden folgt nun leicht, dass die Punkte der Berührungskurve dieses Kegels die Lösungen darstellen, welche mit dem zweiten Salze allein im Gleichgewicht sein können. Ein Teil dieses Kegels liegt wieder oberhalb des Dreiecks PQR und giebt somit nicht die stabilsten Gleichgewichtszustände; will man nur diese letzteren in Betracht ziehen, so wird der Kegel begrenzt von der Seite QR des Dreiecks. Auf der anderen Seite wird er begrenzt durch die Tangente, welche aus Q an die Schnittkurve in der Ebene $y = 1$ gezogen werden kann. Von den begrenzten Teilen der Kegel aus P und Q sind in Fig. 17 die Projektionen auf der KY-Ebene und auf der ζY-Ebene schraffiert gezeichnet. Weiter zeigt uns diese Figur die beiden Projektionen des Dreiecks PQR und die Schnittkurven in den Ebenen $y = 0$ und $y = 1$, welche letztere zurückgeschlagen sind. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Figur, welche durch die Projektionen auf der KY-Ebene gebildet wird, mittelst der Resultate von Untersuchungen über Löslichkeit zweier Salze konstruiert werden kann, und dass sie sogar sehr geeignet ist, diese Resultate graphisch darzustellen, weil sie uns an die thermodynamische Figur im Raume erinnert, deren Projektion sie darstellt[1]).

[1]) Das Dreieck PQR, die beiden Teile der Berührungskegel ausserhalb dieses Dreiecks und der Teil der ζ-Fläche selbst, welcher vor der Berührungskurve mit den beiden Kegeln liegt, bilden zusammen die „Fläche der zerstreuten Energie". Siehe Gibbs, S. 143.

Die Zusammensetzung der Lösung, welche mit zwei Salzen im Gleichgewicht ist, ist von Rüdorff für verschiedene Salzpaare bestimmt[1]). Über die Gleichgewichtszustände, welche die beiden Kegel darstellen, sind mir nur Untersuchungen von Bodländer[2]) bekannt, welche sich auf Mischungen von KCl und KNO_3 und von $NaCl$ mit $NaNO_3$ beziehen.

§ 20. Die Figur, deren Konstruktion im vorigen Paragraphen beschrieben wurde, gilt für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck. Ändert sich die Temperatur, während der Druck derselbe bleibt, so erfährt die ζ-Fläche der Lösungen eine kontinuierliche Formveränderung und die Höhe der Punkte P und Q ändert sich ebenfalls. Daraus folgt, wenn man die Konstruktion der Tangentialebene durch PQ für jede Temperatur wiederholt, dass die Koordinaten des Berührungspunktes R und somit auch die Zusammensetzung der gesättigten Lösung sich kontinuierlich ändern. Es kann sogar der Fall eintreten, dass die Möglichkeit, durch PQ eine Tangentialebene zu legen, aufhört, und zwar findet dies bei einer bestimmten Temperatur statt, die wir folgenderweise bestimmen können. Die Schnittkurve der ζ-Fläche mit der ζY-Ebene stellt Mischungen der beiden Salze im Zustande der Überschmelzung dar, sie hat eine ähnliche Bedeutung wie der Schnittpunkt der ζ-Kurve für Lösungen eines einzigen Salzes mit der ζ-Axe (§ 3). Die gerade Verbindungslinie von P und Q repräsentiert Mischungen der beiden festen Salze in verschiedenen Verhältnissen. Solange diese Gerade unter der ebengenannten Schnittkurve liegt, ist es möglich, Tangentialebenen durch sie zu legen; bei allmählicher Temperaturerhöhung muss schliesslich eine Temperatur erreicht werden, wo sie die Schnittkurve berührt (Figur 17). Betrachtet man den Berührungspunkt R als einen Punkt der Schnittkurve, so bedeutet er eine flüssige Mischung von $1 - y_r$ g-Molekel des ersten Salzes und y_r des zweiten; als ein Punkt der Geraden PQ betrachtet, stellt er eine feste Salzmischung von derselben Zusammensetzung dar. Beide Mischungen haben denselben Wert von ζ (die Ordinate von R) und sind somit im Gleichgewicht; die Temperatur, für welche Fig. 18 gilt, ist daher der Schmelzpunkt der Salzmischung. Diese Temperatur ist die

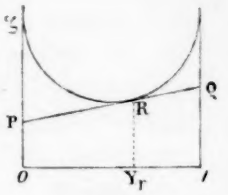


Fig. 17.

[1]) Pogg. Ann. 148, 557; Wied. Ann. 25, 626.
[2]) Diese Zeitschr. 7, 358. 1891.

höchste, bei welcher noch Tangentialebenen durch PQ gelegt werden können, die Tangentialebene ist dann die ζY-Ebene selbst, und der Berührungspunkt ist R. Steigt die Temperatur noch höher, so schneidet PQ die Schnittkurve; es ist nun keine Tangentialebene mehr möglich, die beiden Berührungskegel bleiben aber bestehen. Endlich wird eine Temperatur erreicht, bei welcher P oder Q selbst auf die Schnittkurve kommen, d. h. der Schmelzpunkt des ersten oder des zweiten Salzes, von da an verschwindet der bezügliche Berührungskegel und schliesslich bei dem Schmelzpunkte des am schwersten schmelzbaren Salzes auch der zweite. Das ist somit die höchste Temperatur, bei welcher noch heterogene Gleichgewichte möglich sind.

§ 21. Wir wollen jetzt voraussetzen, dass von jedem Salze ein festes Hydrat besteht, und die Bedingung für das Gleichgewicht dieser beiden Hydrate mit einer Lösung suchen. Ein festes Hydrat vom ersten Salze wird dargestellt durch einen Punkt der ζK-Ebene, der den Wassergehalt $\varkappa_1$ zur Abscisse und den Wert von ζ für eine Einheit des Hydrats zur Ordinate hat (§ 9). Für das Hydrat des zweiten Salzes finden wir einen derartigen Punkt in der Ebene $y=1$, dessen Abscisse $k=\varkappa_2$ ist. Nennen wir diese Punkte P und Q, so können ihre Projektionen durch P_1 und Q_1 dargestellt werden (Fig. 18). Um die Lösung zu finden, welche mit den beiden Hydraten im Gleichgewicht sein kann, verbinden wir P und Q durch eine Gerade und legen durch diese eine Tangentialebene an die ζ-Fläche der Lösungen. Der Berührungspunkt R bezeichnet dann die erwähnte Lösung. Verbindet man nämlich die Punkte P und Q mit R, so bezeichnen die Punkte des Dreiecks PQR heterogene Gebilde aus den Phasen P, Q und R, und es lässt sich hier in derselben Weise wie bei den wasserfreien Salzen (§ 18) darthun, dass diese Gebilde kleinere Werte von ζ haben als alle anderen Gebilde von gleicher Zusammensetzung, welche aus P und Q und irgend einer anderen Lösung bestehen; sie sind daher Gleichgewichtszustände. Nur haben wir hier die Eigentümlichkeit zu beobachten, dass wegen der besonderen Form der ζ-Fläche durch eine Gerade ausserhalb dieser Fläche zwei Tangentialebenen gelegt werden können, dass somit zwei verschiedene Lösungen (R und R') mit den beiden Hydraten im Gleichgewicht sein können.

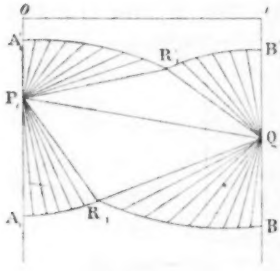


Fig. 18.

Die Tangentialebenen, welche durch P an die Fläche gelegt werden können, hüllen einen Kegel ein, dessen Berührungskurve sämtliche Lösungen darstellt, welche mit dem ersten Hydrat allein im Gleichgewicht sein können. Die Berührungskurve mit dem entsprechenden Kegel, der Q zum Scheitel hat, bezeichnet die Lösungen, welche mit dem zweiten Hydrate im Gleichgewicht sein können. Von jedem Kegel liegt ein Teil oberhalb der Dreiecke PQR und PQR', wenn somit von den Gleichgewichtszuständen mit der grössten Stabilität die Rede ist, kommen nur diejenigen Teile in Betracht, welche ausserhalb der genannten Dreiecke liegen und welche in Fig. 18 schraffiert gezeichnet sind.

§ 22. Der Einfluss der Temperatur ergiebt sich hier aus den Änderungen der Lage der Geraden PQ in Bezug auf die Fläche der Lösungen. Solange diese Gerade gänzlich ausserhalb der Fläche liegt, werden die möglichen Gleichgewichtszustände durch eine derartige Figur wie Fig. 18 graphisch dargestellt. Sobald die Gerade PQ aber die Fläche berührt, fallen die Punkte R und R' in einem Punkte dieser Geraden zusammen. Dieser Punkt bezeichnet dann eine Lösung, welche nicht nur mit den beiden Hydraten P und Q im Gleichgewicht ist, sondern auch aus diesen Hydraten gebildet werden kann. Das Gleichgewicht ist somit als ein vollständiges aus drei koëxistierenden Phasen von zwei Körpern (den beiden Hydraten) zu betrachten und die Temperatur, bei welcher es stattfindet, ist der Schmelzpunkt des Salzgemisches, welcher niedriger liegt als die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate. Ein Beispiel dieser Schmelzpunkterniedrigung finden wir in den Hydraten von Natrumsulfat und Magnesiumsulfat, deren Schmelzpunkt von van't Hoff bestimmt ist[1]). Indem der Schmelzpunkt von $Na_2SO_4\,10\,H_2O$ ungefähr 35° (Tilden und Shenstone) und der von $MgSO_4\,7\,H_2O$ höher als 70° ist (bei dieser Temperatur geht es über im niederen Hydrate mit $6\,H_2O$), wurde der Schmelzpunkt der Mischung auf ungefähr 26° bestimmt.

Bei höherer Temperatur schneidet PQ die Fläche; es können dann durch die Gerade keine Tangentialebenen mehr gelegt werden, die beiden Berührungskegel bleiben aber bestehen und verschwinden der eine nach dem anderen bei den Schmelzpunkten der beiden Hydrate.

Zur graphischen Darstellung der Zusammensetzung der Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen mit zwei Hydraten im Gleichgewicht sein können, sind zwei Kurven nötig, welche z. B. die Konzentrationen der einzelnen Salze darstellen. Diese Kurven haben jede eine

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 182.

gleiche Form wie die Löslichkeitskurve eines einzigen Hydrates (§ 10). Jede von ihnen wird von einer Senkrechten zur Temperaturaxe in zwei Punkten geschnitten, und beide werden begrenzt von einer vertikalen Tangente bei der Temperatur, welche wir den Schmelzpunkt des Salzgemisches genannt haben. Übrigens ist es auch hier zu erwarten, dass nur selten ein grosser Teil der beiden Kurven durch Experimental-Untersuchungen zu bestimmen sein wird, wegen des Auftretens neuer Hydrate mit kleinerem Wassergehalt bei höheren Temperaturen.

II. Gleichgewicht von Lösungen mit Doppelsalzen und ihren Komponenten.

§ 23. Wenn von zwei wasserfreien Salzen ein ebenfalls wasserfreies Doppelsalz besteht, wird letzteres dargestellt durch einen Punkt der ζY-Ebene, der folgenderweise bestimmt wird. Als Einheit des Doppelsalzes wollen wir eine Quantität betrachten, welche aus $1-q$ g-Molekeln des ersten Salzes und q des zweiten besteht; dann bestimmt q die Zusammensetzung des Doppelsalzes und ist aus der Molekularformel leicht zu erhalten. Ein Punkt (S) der ζY-Ebene, der q zur Abscisse und den Wert von ζ für die Einheit des Doppelsalzes zur Ordinate hat, stellt dann das Doppelsalz graphisch dar (Fig. 19). Bezeichnen P und Q die beiden wasserfreien einfachen Salze, so stellen die Punkte der Geraden PQ Mischungen dieser Salze in verschiedenen Verhältnissen dar. Derjenige Punkt dieser Geraden, der die Abscisse q hat, bezeichnet eine Salzmischung von derselben Zusammensetzung wie das Doppelsalz; liegt nun S unterhalb PQ, so ist der Wert von ζ für eine Einheit des Doppelsalzes kleiner, als für die gleiche Quantität der ebengenannten Salzmischung; das Doppelsalz hat somit die grösste Stabilität.

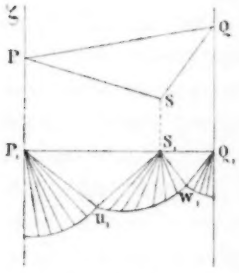


Fig. 19.

Wenn umgekehrt S oberhalb PQ liegt, kann das Doppelsalz nicht bestehen, und in Gegenwart einer Lösung (siehe § 24) zersetzt es sich in die einfachen Salze. Ob das eine oder das andere der Fall ist, hängt von der Temperatur ab (der Druck sei konstant); bei einer bestimmten Temperatur liegt somit S in PQ. Dies ist die Umwandlungstemperatur bei dem gegebenen Drucke, und auf den Zustand, der bei dieser Temperatur besteht, kann das Ergebnis des § 13 angewendet werden. Es zeigt sich dann, dass eine Wärmeentwicklung bei der Bildung des

Doppelsalzes den Durchgang des Punktes S durch PQ von unten nach oben bei Temperaturerhöhung zur Folge hat. Findet die Bildung des Doppelsalzes unter Wärmeaufnahme statt, so ist der Durchgang gerade umgekehrt.

§ 24. Die Lage des Punktes S in Bezug auf PQ bestimmt die Gleichgewichtszustände, welche die festen Phasen P, Q und S mit Lösungen bilden können. Erstens kann wieder durch PQ eine Tangentialebene an die ζ-Fläche der Lösungen gelegt werden, und der Berührungspunkt R bezeichnet dann die Lösung, welche mit P und Q im Gleichgewicht sein kann. Zweitens aber können nun auch durch PS und QS Tangentialebenen gelegt werden, deren Berührungspunkte U und W die Lösungen andeuten, welche mit dem Doppelsalze und mit dem ersten Salze, oder mit dem Doppelsalze und dem zweiten Salze im Gleichgewicht sein können. Durch Vergleichung der Dreiecke PSU und QSW in diesen Ebenen mit den Dreiecken, welche entstehen, wenn man P und S oder Q und S mit anderen Punkten der Fläche verbindet, überzeugt man sich leicht, dass die erstgenannten Dreiecke Gleichgewichtszustände darstellen.

a) Liegt S unterhalb PQ, so liegen auch die Dreiecke PSU und QSW unterhalb PQR. Die Gleichgewichte von P und S oder von Q und S mit Lösungen haben somit grössere Stabilität als das Gleichgewicht PQR, und wenn man Verzögerungserscheinungen ausser acht lässt, kommt letzteres gar nicht in Betracht. Weiter sind noch unvollständige Gleichgewichte, in welche nur eine feste Phase neben einer Lösung vorkommt, möglich. Diese werden dargestellt durch die beiden Berührungskegel, deren Scheitel in P und Q liegen und deren Bedeutung in § 19 erörtert wurde, zusammen mit einem drittel Kegel, eingehüllt von den Tangentialebenen, welche durch S gehen. Die Punkte der Berührungskurve dieses neuen Kegels bezeichnen sämtliche Lösungen, welche mit dem Doppelsalze allein im Gleichgewicht sein können. In Fig. 20 ist nur derjenige Teil dieses Kegels angedeutet, der zwischen den Dreiecken PSU und QSW liegt, weil die Teile oberhalb dieser Dreiecke Gleichgewichtszustände von geringerer Stabilität bezeichnen.

b) Wenn S oberhalb PQ liegt, kommen die Dreiecke PSU und QSW oberhalb PQR, und die Gleichgewichtszustände von der grössten Stabilität ergeben sich aus Fig. 17.

c) Liegt S in PQ, so fallen die Ebenen der Dreiecke PSU, QSW und PQR zusammen. Auch die Berührungspunkte U, W und S fallen dann in einem einzigen Punkte zusammen, der die Lösung andeutet,

welche bei der Umwandlungstemperatur mit den drei festen Phasen im Gleichgewicht sein kann.

§ 25. Wenn die beiden einfachen Salze und das Doppelsalz Hydrate sind, kommen gleiche Verhältnisse vor, die nur etwas verwickelter sind. Die Hydrate der beiden einfachen Salze werden durch zwei Punkte, P und Q, je in einer der Ebenen $y=0$ und $y=1$ dargestellt (§ 21). Eine Einheit des Doppelsalzes ist nun eine Quantität, welche $1-q$ g-Molekel des ersten Salzes (wasserfrei), q g-Molekel des zweiten und λ g-Molekel Wasser enthält. Das Doppelsalz wird daher dargestellt durch einen Punkt im Raume, dessen Koordinaten $y=q$ und $k=\lambda$ sind, und dessen Höhe gleich dem Werte von ζ für die Einheit ist.

Durch die drei Punkte P, Q und S im Raume ist eine Ebene bestimmt, in welcher das Dreieck PQS liegt, und aus der Betrachtung der Tangentialebenen, welche durch die Seiten dieses Dreiecks an die ζ-Fläche der Lösungen gelegt werden können, ergeben sich die möglichen Gleichgewichtszustände. Von besonderem Interesse ist der Fall, dass diese drei Tangentialebenen zusammenfallen, oder mit anderen Worten, dass die Ebene des Dreiecks PQS selbst eine Tangentialebene ist. Weil die Höhe der Punkte P, Q und S und die Gestalt der ζ-Fläche nur von der Temperatur abhängig sind, wenn der Druck gegeben ist, tritt dieser Fall bei einer bestimmten Temperatur, der „Umwandlungstemperatur" ein. Bei dieser Temperatur besteht ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht von vier Phasen: die festen Phasen P, Q und S mit der Lösung, welche durch den Berührungspunkt dargestellt wird. Von diesem Gleichgewichte ausgehend, kann man die Änderungen, welche von einer Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur hervorgebracht werden, untersuchen; es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden.

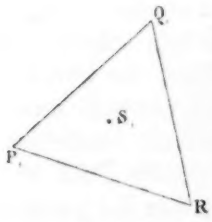


Fig. 20.

§ 26. a) Einer der vier Punkte, welche die koëxistierenden Phasen bei der Umwandlungstemperatur darstellen (z. B. S, welcher sich auf das Doppelsalz bezieht), liegt innerhalb des Dreiecks, dessen Eckpunkte die drei anderen Punkte sind.

Fig. 20 ist die Projektion auf der KY-Ebene. Der Punkt S kann nun sowohl die Phase S, als auch ein heterogenes Gebilde von den Phasen P, Q und R bezeichnen (§ 15). Daraus folgt, dass in dem Gleichgewicht der Phasen P, Q, R und S die Quantität der Phase S vermehrt werden kann auf Kosten der Phasen P, Q und R oder um-

gekehrt, ohne Änderung in dem Werte von ζ[1]). Bei der Bildung einer Einheit von S aus P, Q und R wird eine Wärmemenge aufgenommen

$$W = T\,(\eta_S - \eta_{P.Q.R}),$$

wo $\eta_{P.Q.R}$ die gesamte Entropie von den Quantitäten der Phasen P, Q und R ist, welche zur Bildung einer Einheit von S ausreichen und welche aus der Lage von S_1 im Dreieck $P_1 Q_1 R_1$ zu berechnen sind. Aus der Beziehung $\eta = -\frac{\delta \zeta}{\delta T}$ folgt

$$W = -T\left\{\left(\frac{\delta \zeta}{\delta T}\right)_S - \left(\frac{\delta \zeta}{\delta T}\right)_{P.Q.R}\right\}.$$

Wenn nun W negativ ist, d. h. wenn bei der Bildung von S Wärmeentwicklung stattfindet, ist $\left(\frac{\delta \zeta}{\delta T}\right)_S > \left(\frac{\delta \zeta}{\delta T}\right)_{P.Q.R}$, und die geometrische Bedeutung dieser Ungleichheit ist, dass der Punkt S bei Temperaturerhöhung oberhalb des Dreiecks PQR zu liegen kommt. Ist W positiv, so findet das umgekehrte statt[2]).

b) Die Punkte, welche die vier koëxistierenden Phasen darstellen, bilden ein Viereck ohne einspringende Winkel (Fig. 21). Der Schnittpunkt M der Diagonalen kann nun zweierlei Bedeutung haben, entweder bezeichnet es ein Gebilde von den Phasen P und Q, wenn er als ein Punkt von der Geraden PQ betrachtet wird, oder ein Gebilde von R und S, wenn man ihn als einen Punkt von RS betrachtet. In jedem Falle ist die Zusammensetzung des ganzen Gebildes durch die Koordinaten der Projektion M_1 bestimmt. Sind diese Koordinaten y_m und k_m, so können wir eine Quantität, welche $1 - y_m$ g-Molekel des ersten Salzes, y_m des zweiten und k_m g-Molekel Wasser enthält, eine Einheit des Gebildes nennen. Es kann nun eine Einheit des Gebildes von R und S umgewandelt werden

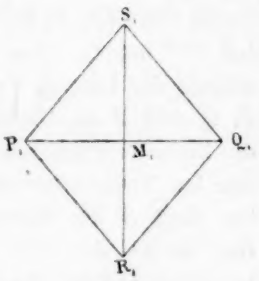


Fig. 21.

[1]) Eine andere Folgerung ist, dass auch die übrigen Punkte des Dreiecks keine bestimmte Bedeutung haben. Siehe eine ähnliche Bemerkung bei dem Gleichgewichte dreier Phasen von zwei Körpern (§ 13).

[2]) Wenn einer der Eckpunkte des Dreiecks, z. B. R, der Berührungspunkt der ζ-Fläche mit der Tangentialebene durch PQ ist, bleibt die Rechnung unverändert, falls wir nur bei der Temperatur $T + \delta T$ denjenigen Punkt der Fläche mit R bezeichnen, der dieselbe Projektion R_1 hat, wie der Berührungspunkt bei der Übergangstemperatur. Eine ähnliche Bemerkung gilt für den Fall b.

in eine Einheit des Gebildes von P und Q ohne Änderung von ζ. (Die umgekehrte Umwandlung ist natürlich ebensogut möglich.) Die dabei aufgenommene Wärmemenge ist

$$W = T\,[\eta_{P.Q} - \eta_{RS}]$$

oder

$$W = -\,T\left[\left(\frac{\delta\zeta}{\delta T}\right)_{P.Q} - \left(\frac{\delta\zeta}{\delta T}\right)_{RS}\right].$$

Denken wir uns nun die Temperatur um δT^0 über den Umwandlungspunkt erhöht, so schneiden die Geraden PQ und RS einander nicht mehr; man kann jedoch in jeder dieser Geraden den Punkt betrachten, dessen Projektion im Schnittpunkte von $P_1 Q_1$ und $R_1 S_1$ liegt, und es hängt von dem Vorzeichen von W ab, welcher Punkt am höchsten liegt. Ist W negativ, so ist $\left(\frac{\delta\zeta}{\delta T}\right)_{P.Q} > \left(\frac{\delta\zeta}{\delta T}\right)_{RS}$, d. h. der Punkt in PQ liegt höher als der betreffende Punkt in RS oder mit anderen Worten, oberhalb der Umwandlungstemperatur geht RS unter PQ durch. Ist W positiv, so ist es gerade umgekehrt [1]).

§ 27. Ein Beispiel eines Gleichgewichts der ersten Art liefert das Calciumkupferacetat $[Ca\,Cu\,(Ac)_4\,8\,H_2\,O]$, das Doppelsalz von Calciumacetat $[Ca\,(Ac)_2\,H_2\,O]$ und Kupferacetat, dessen Umwandlungstemperatur bei 77 ° liegt [2]). Aus der experimentellen Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung, welche bei dieser Temperatur mit den festen Phasen P, Q und S im Gleichgewicht ist, folgt, dass der Punkt S innerhalb des Dreiecks PQR liegt. Weiter wurde beobachtet, dass sich das Doppelsalz bei Temperaturerhöhung zersetzt in den Phasen P, Q und R; daher liegt S bei höheren Temperaturen oberhalb des Dreiecks PQR. Die Ebene des Dreiecks PQS schneidet somit die ζ-Fläche der Lösungen und für die Gleichgewichtszustände von der grössten Stabilität kommen nur die Tangentialebenen in Betracht, welche durch PQ gehen, die Fig. 18 ist somit auf diesen Fall anwendbar.

Unterhalb 77 ° geht die Ebene des Dreiecks PQS unter der ζ-Fläche hindurch, und es kommt sodann nur noch je eine der Tangentialebenen, welche durch PQ, PS und QS gehen, in Betracht (Fig. 22). Die übrigen Tangentialebenen, welche durch diese Linien gehen, liegen

[1]) Der Einfluss einer Druckerhöhung bei gleichbleibender Temperatur kann in ähnlicher Weise aus den Volumänderungen bei den betrachteten Umwandlungen abgeleitet werden mittelst der Beziehung $\frac{\delta\zeta}{\delta p} = v$.

[2]) van't Hoff, Reicher, Diese Zeitschr. **1**, 170, 220. 1887.

oberhalb des Dreiecks PQS und ergeben somit Gleichgewichtszustände, deren Stabilität kleiner ist als die von den Gebilden, welche die Punkte des Dreiecks PQS darstellen, d. h. Gebilde von den drei festen Phasen P, Q und S (§ 15). Nur diese letzteren können somit dauernd erhalten werden. Ausserdem sind noch unvollständige Gleichgewichte möglich, dargestellt von den schraffierten Teilen der Einhüllungskegel in Fig. 22. Diese Figur giebt somit eine Übersicht über sämtliche Gebilde der drei Körper (Wasser und zwei wasserfreie Salze), die unterhalb der Umwandlungstemperatur bestehen können, und welche bei den Experimentaluntersuchungen nur teilweise erhalten sind[1]).

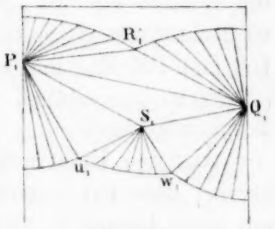


Fig. 22.

§ 28. Auch von dem Gleichgewichte der zweiten Art (§ 26 b) haben wir ein Beispiel, nämlich das Astrakanit [$Na_2Mg(SO_4)_2\,4H_2O$], das Doppelsalz von Natriumsulfat ($Na_2SO_4\,10H_2O$) und Magnesiumsulfat ($MgSO_4\,7H_2O$), dessen Umwandlungstemperatur bei 22° liegt[2]).

Wenn die Ebene des Dreiecks PQS die ζ-Fläche berührt, bilden der Berührungspunkt R und die Punkte P, Q und S ein Viereck ohne einspringende Winkel.

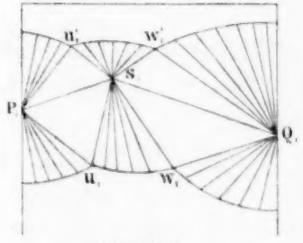


Fig. 23a.

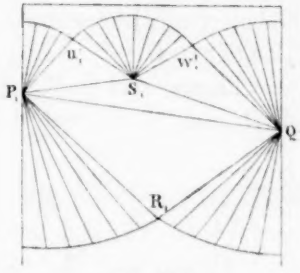


Fig. 23b.

Wenn die Diagonale SR (Fig. 21) unter PQ hinläuft, kommen die beiden Tangentialebenen durch PQ nicht in Betracht, wohl aber die Tangentialebenen, welche durch PS und QS gehen. Diese letzteren

[1]) Die Fig. 22 ist nicht genau für den Calciumkupferacetat konstruiert, sonst hätten die Koordinaten von S_1 $y = 1/2$, $k = 4$ sein sollen und für P_1 und Q_1 beide $k = 1$. Die Koordinaten von U_1 und W_1 sind den oben citierten Abhandlungen zu entnehmen.

[2]) Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **2**, 513. 1888.

sind in Fig. 23a dargestellt mit den Teilen der Berührungskegel aus P, Q und S, welche dazwischen liegen.

Wenn dagegen die Diagonale PQ unter RS hinläuft, ergeben sich die Gebilde von der grössten Stabilität aus Fig. 24b. Die Gleichgewichtszustände, dargestellt von je einer der Tangentialebenen durch PQ, QS und PS, sind nun möglich, auch die Gebilde aus drei festen Phasen ($\triangle PQS$) und endlich die unvollständigen Gleichgewichtszustände der Berührungskegel.

Aus den Untersuchungen von Herrn Bakhuis Roozeboom geht hervor, dass nur unterhalb 22° ein Gleichgewicht der einfachen Salze mit einer Lösung möglich ist. Die Fig. 24b stellt somit die möglichen Gebilde bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur dar und Fig. 24a gilt für höhere Temperaturen. Die thermodynamische Bedeutung dieses Ergebnisses ist, dass die Bildung der Phasen P und und Q aus S und der Lösung R, bei der Umwandlungstemperatur von Wärmeentwicklung begleitet ist (§ 26b).

§ 29. Bisher wurde vorausgesetzt, dass die einfachen Salze und das Doppelsalz die einzigen festen Phasen sind, welche bestehen können. Wenn noch andere derartige Phasen auftreten können, z. B. andere Hydrate der einfachen Salze oder andere Doppelsalze, kommen mehrere Umwandlungspunkte vor. Ein Beispiel davon sind die Salze Cuprichlorid ($CuCl_2 2H_2O$) und Kaliumchlorid (KCl), welche zwei Doppelsalze bilden: Cuprikaliumchlorid ($CuCl_2 KCl$) und Cupribikaliumchlorid ($CuCl_2 2KCl 2H_2O$)[1].

Diese Phasen sind in Fig. 24 dargestellt durch die Punkte A_1, B_1, C_1 und D_1. A_1 bezeichnet das Cuprichlorid; es ist somit $OA_1 = 2$,

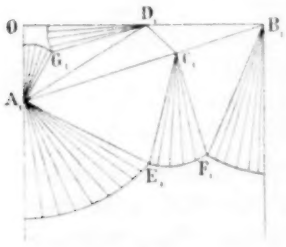


Fig. 24a.

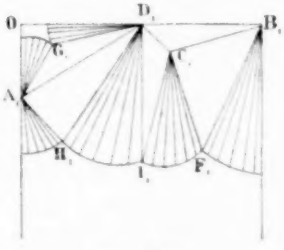


Fig. 24b.

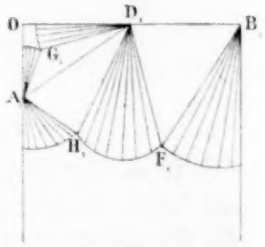


Fig. 24c.

D_1, welcher das Cuprikaliumchlorid bezeichnet, liegt in der Mitte zwischen O und B_1, und die Koordinaten von C_1 (das zweite Doppelsalz) sind

[1] W. Meyerhoffer, Diese Zeitschr. 5, 97. 1890.

$y = \frac{2}{3}$, $k = \frac{2}{3}$ [1]). Die Figur 24a gilt nun für Temperaturen, bei welchen der Punkt C im Raume unterhalb der Geraden AB liegt und AC unter DE durchgeht.

Eine erste Umwandlung tritt nun ein, wenn die Dreiecke ADC und ACE in einer Ebene liegen, es besteht dann ein vollständiges Gleichgewicht der zweiten Art (§ 26b). Dies findet bei 55° statt. Die Gebilde, welche oberhalb dieser Temperatur bestehen können, sind aus Fig. 24b zu sehen, welche gültig bleibt bis an die Temperatur, wo die Ebene des Dreiecks DBC die ζ-Fläche berührt. Bei dieser Temperatur (92°) fallen die Punkte J und F zusammen, und es besteht ein vollständiges Gleichgewicht der ersten Art (§ 26a). Oberhalb 92° kann das zweite Doppelsalz (C) nicht mehr bestehen, und nur die Gleichgewichtszustände, welche in Fig. 24c angedeutet sind, bleiben übrig.

Ein zweites Beispiel bietet $PbJ_2 . KJ . 2H_2O$, das Doppelsalz von PbJ_2 und KJ, welches von Schreinemakers untersucht wurde [2]). Die Resultate dieser Untersuchung entsprechen den Ergebnissen unserer graphischen Konstruktion (Fig. 19). Bei gegebener Temperatur wurden verschiedene Lösungen erhalten, welche mit den festen Phasen im Gleichgewicht waren. Erstens eine Reihe von Lösungen im Gleichgewichte mit dem ersten Salze (z. B. PbJ_2); sie entsprechen den Punkten der Berührungskurve der ζ-Fläche mit dem Kegel, dessen Scheitel in dem Punkte liegt, der das erste Salz darstellt. Dann eine einzige Lösung im Gleichgewichte mit dem ersten Salze und dem Doppelsalze; dem Berührungspunkte mit der Tangentialfläche durch die Punkte, welche das erste Salz und das Doppelsalz darstellen, entsprechend. Eine zweite Reihe von Lösungen war mit dem Doppelsalze allein im Gleichgewicht, eine dritte mit dem zweiten Salze; in der graphischen Konstruktion werden diese Reihen dargestellt durch die Berührungskurven der ζ-Fläche mit den Einhüllungskegeln aus den Punkten, die das Doppelsalz, resp. das zweite Salz repräsentieren. Die Grenze dieser beiden Reihen bildete eine Lösung, welche mit dem Doppelsalze und dem zweiten Salze im Gleichgewicht war. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, dass noch ein zweites Doppelsalz besteht. Dem entsprechend müssen, ebenso wie im vorigen Beispiele, zwei Umwandlungstemperaturen vorhanden sein. Bei der ersten gehen die Gleichgewichte vom ersten Salze, ersten Doppelsalze und Lösung über in Gleichgewichte vom ersten

[1]) Im Original ist in der Zeichnung irrtümlich $k = 2$ angenommen.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 57 und **10**, 467.

Salze, zweiten Doppelsalze und Lösung; bei der zweiten entstehen die Gleichgewichte vom zweiten Salze, zweiten Doppelsalze und Lösung. Zwischen diesen Temperaturen können Lösungen im Gleichgewichte sein mit den beiden Doppelsalzen (in Fig. 24b ist eine derartige Lösung mit J_1 bezeichnet). Diese Lösungen entsprechen den Berührungspunkten der ζ-Fläche mit der Tangentialebene durch die Punkte, welche die beiden Doppelsalze darstellen. Durch diese Punkte können aber jedesmal zwei Tangentialebenen gelegt werden, und die zwei Berührungspunkte gehören zur Berührungskurve der ζ-Fläche mit dem obenerwähnten Kegel aus dem Punkte, der das erste Doppelsalz darstellt. Nur ist es wahrscheinlich, dass ebensowenig, wie im vorigen Beispiele, die genannten Tangentialebenen beide zu den Gleichgewichtszuständen von der grössten Stabilität gehören werden. Bei einer bestimmten Temperatur fallen die beiden Berührungspunkte in einem einzigen Punkte zusammen, nämlich wenn die Verbindungslinie der darstellenden Punkte der beiden Doppelsalze die ζ-Fläche berührt. Bei noch höheren Temperaturen sind keine Gleichgewichte von Lösungen mit den beiden Doppelsalzen mehr möglich. Es ist aber auch hier zu bemerken, dass eine Beobachtung dieser Temperatur nur zu erwarten ist, wenn sie zwischen den beiden Umwandlungstemperaturen liegt.

III. Gleichgewicht von Lösungen mit isomorphen Mischkrystallen.

§ 30. Die Lösung, welche bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur mit zwei Salzen im Gleichgewicht ist, hat eine bestimmte Zusammensetzung, unabhängig von dem Mischverhältnisse der festen Salze, die am Boden liegen. Diese Thatsache, welche auch aus unserer Konstruktion in § 18 hervorgeht, erleidet eine Ausnahme bei isomorphen Salzen, wo jede Veränderung der Zusammensetzung des festen Salzgemisches eine entsprechende Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung hervorruft[1]). Herr Bakhuis Roozeboom hat in einer ausführlichen theoretischen Untersuchung gezeigt, dass ein Gemisch zweier isomorphen Salze nicht als ein Gebilde zweier unabhängigen Körper, sondern als ein einziger Körper zu betrachten ist[2]). Ein derartiges Gemisch bildet somit eine einzige Phase, welche man eine „feste Lösung" nennen kann, und nach dieser Auffassung sind die Verhältnisse isomorpher Mischungen gegenüber ihren Lösungen zu erklären. Wir wol-

[1]) Rüdorff, Pogg. Ann. **148**, 557; Wied. Ann. **25**, 626.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 504. 1891.

len dazu unsere graphische Darstellung verwenden und denken uns somit erstens die ζ-Fläche für wässerige Lösungen zweier isomorphen Salze konstruiert, deren Form ganz der Beschreibung in § 17 entspricht. Zweitens haben wir die festen isomorphen Mischungen graphisch darzustellen, und in der Voraussetzung, dass wir es mit wasserfreien Salzen zu thun haben, befindet sich diese Darstellung in der ζY-Ebene. Jede Mischung von bestimmter Zusammensetzung wird, als eine einzige Phase betrachtet, durch einen bestimmten Punkt in dieser Ebene dargestellt, und wenn die Zusammensetzung sich kontinuierlich verändert, erhalten wir eine kontinuierliche Reihe von Punkten, die eine Kurve bilden[1]). Ein Punkt dieser Kurve, dessen Abscisse y ist, bedeutet eine feste Lösung, die aus $(1-y)$ g-Molekel des ersten Salzes und y g-Mol. des zweiten besteht und die Ordinate ist der Wert von ζ für diese Lösung (§ 14). Wenn wir die im § 3 erwähnte Eigenschaft auch auf feste Lösungen übertragen, so gelangen wir für die Kurve der isomorphen Mischungen zu der Behauptung, dass sie einerseits die ζ-Axe und andererseits die Gerade $y=1$ berührt[2]).

§ 31. Wollen wir nun die Gleichgewichtszustände der isomorphen Mischungen mit Lösungen darstellen, so haben wir zu bedenken, dass alle aus zwei gegebenen Phasen bestehende Systeme dargestellt werden durch die Punkte der Verbindungslinie der Punkte, welche die beiden Phasen repräsentieren (§ 16). Es sind hier somit gerade Linien zu ziehen von den verschiedenen Punkten der obengenannten Kurve in der ζY-Ebene nach der ζ-Fläche der Lösungen. Sie sollen aber so gezogen werden, dass sie für die betreffenden Systeme die kleinsten Werte von ζ ergeben, und dieser Forderung genügt man durch folgende Konstruktion.

Man ziehe durch einen Punkt der Kurve eine Tangente und lege durch diese eine Tangentialebene an die Fläche. Wird diese Konstruktion für jeden Punkt der Kurve wiederholt, so hüllen sämtliche Tangentialebenen eine abwickelbare Fläche ein, und die erzeugenden Linien dieser Fläche, d. h. die Schnittlinien der aufeinanderfolgenden Tangentialebenen, sind die obengenannten Geraden. Betrachten wir nun einen bestimmten Punkt der abwickelbaren Fläche, so repräsentiert er ein

[1]) Dass die Punktreihe keine Gerade sein kann, ergiebt sich aus dem Umstande, dass Systeme, die aus zwei unabhängigen Salzen bestehen, dargestellt werden durch die Punkte der Geraden, welche die Punkte, die die beiden Salze darstellen, verbinden (§ 2).

[2]) Originalabhandl. S. 47.

Gebilde zweier Phasen: eine feste und eine flüssige, dargestellt durch die Punkte, welche die durch den betrachteten Punkt gehende erzeugende Linie einerseits mit der Kurve und andererseits mit der Fläche gemein hat.

§ 32. Wenn die isomorphen Mischungen in allen Verhältnissen stabil sind, ist die Kurve in der ζY-Ebene überall konvex nach unten. Die ζ-Fläche der Lösungen hat in allen ihren Punkten die nämliche Eigenschaft, welche somit auch der abwickelbaren Fläche zukommt. Daraus folgt, dass jede Gerade, welche einen Punkt der Kurve mit einem Punkte der Fläche verbindet, mit welchem er nicht schon durch eine erzeugende Linie verbunden ist, oberhalb der abwickelbaren Fläche liegt, und dass somit die Systeme, welche durch die Punkte dieser Fläche dargestellt werden, die kleinsten Werte von ζ haben.

Die erste Tangente an die Kurve in der ζY-Ebene ist die ζ-Axe, die letzte ist die Gerade $y = 1$. Die ζK-Ebene, welche die ζ-Fläche der Lösungen berührt, ist somit die erste Tangentialebene, und die Ebene $y = 1$, welche ebenfalls die ζ-Fläche berührt, die letzte. Die erste erzeugende Linie der abwickelbaren Fläche liegt daher in der ζK-Ebene; sie ist die Tangente, welche aus dem Punkte, der das erste Salz darstellt, an die ζ-Kurve in der ζK-Ebene gezogen werden kann. Die letzte erzeugende Linie liegt in der Ebene $y = 1$ und ist die entsprechende Tangente an die ζ-Kurve der Lösungen des zweiten Salzes.

§ 33. Wenn die isomorphen Mischungen nicht in allen Verhältnissen stabil sind, ist ihre ζ-Kurve in einem Teile ihres Verlaufs konkav nach unten (Fig. 25). Denken wir uns wieder die abwickelbare Fläche konstruiert, so ist auch diese teilweise konkav und ergiebt somit nicht überall die kleinsten Werte von ζ. Diese zu erhalten haben wir nur die Doppeltangente an die ζ-Kurve zu ziehen und durch sie eine Tangentialebene an die ζ-Fläche zu legen. Verbinden wir den Berührungspunkt auf der Fläche mit den beiden Berührungspunkten auf der Kurve, so entsteht ein Dreieck, dessen Punkte Systeme einer flüssigen Phase und zweier festen Phasen repräsentieren: die Lösung, welche durch den Berührungspunkt auf der ζ-Fläche dargestellt wird, und die isomorphen Mischungen, welche durch die Berührungspunkte mit der Doppeltangente bezeichnet werden (§ 15). Diese Systeme haben sämtlich kleinere Werte von ζ, als die Systeme zweier Phasen, welche durch den Teil der abwickelbaren Fläche, der oberhalb des Dreiecks liegt,

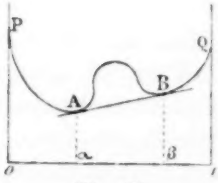


Fig. 25.

dargestellt werden. Die Teile dieser Fläche, welche rechts und links von dem Dreiecke liegen, bleiben aber unverändert bestehen, d. h. wenn wir die Lösungen auffinden wollen, welche mit isomorphen Mischungen, für welche $y < \alpha$ oder $> \beta$ ist (Fig. 25), im Gleichgewichte sein können, haben wir sie unter den Berührungspunkten dieser Teile der abwickelbaren Fläche mit der ζ-Fläche der Lösungen zu suchen.

Gleichgewichte mit isomorphen Mischungen, für welche y zwischen α und β liegt, sind aber unmöglich, und wenn die Zusammensetzung des ganzen Systems auch theoretisch auf ein solches Gleichgewicht führen möchte, bildet sich immer das Gleichgewicht dreier Phasen.

Das Auftreten des Gleichgewichtes der drei Phasen ist von Herrn Bakhuis Roozeboom beobachtet bei seinem Studium über die Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$, wo auch die übrigen Verhältnisse ganz der obigen Beschreibung entsprechen.

In den vorstehenden Betrachtungen habe ich zur Bestimmung der Zusammensetzung homogener Mischungen, aus zwei oder drei Stoffen bestehend, besondere Veränderliche gewählt, welche mir bei der Anwendung auf Gleichgewichte wässeriger Lösungen, speziell mit festen Hydraten, geeignet vorkamen. Ich möchte nun aber schliesslich noch darauf hinweisen, dass auch bei der Verwendung anderer Veränderlichen die graphischen Konstruktionen, welche uns die möglichen Gleichgewichtszustände kennen lernen, und die daraus gezogenen Schlüsse, der Hauptsache nach, unverändert bleiben. Man könnte z. B. für Systeme zweier Stoffe als Einheit eines homogenen Körpers, der aus den betrachteten Stoffen zusammengesetzt ist, eine Quantität annehmen, die $(1-x)$ g-Mol. des ersten Stoffes und x g-Mol. des zweiten enthält, dann ist x die Veränderliche, welche die Zusammensetzung bestimmt. Die im § 2 bewiesene Regel bleibt dann aber, wie man leicht findet, unverändert gültig, und diese Regel ist die Grundlage der ganzen Theorie. Die Lösungen verschiedener Zusammensetzung werden wieder durch eine Kurve dargestellt, die festen Phasen durch Punkte und die Gleichgewichtszustände durch Tangenten aus diesen Punkten an die Kurve.

Für homogene Körper, welche aus drei Stoffen bestehen, sind jedenfalls zwei Veränderliche zur Bestimmung der Zusammensetzung nötig. Wenn man nun als Einheit einer Phase eine solche Quantität wählt, dass die Massen der drei Stoffe, welche diese Einheit bilden, lineare Funktionen der Veränderlichen sind, so bleibt die im § 15 bewiesene

Regel gültig, d. h. ein aus verschiedenen Phasen bestehendes System wird dargestellt durch den Schwerpunkt gewisser Massen, welche man sich in den Punkten, die die einzelnen Phasen repräsentieren, gestellt denken kann.

Die verschiedenen Darstellungsweisen, welche bei dieser Wahl noch möglich sind, ergeben sich am leichtesten aus folgender geometrischen Betrachtung. Eine Einheit eines Körpers, der aus drei Stoffen besteht, wird dargestellt durch einen Punkt (x, y) in einem rechtwinkligen Koordinatensysteme. Die Quantitäten der drei Stoffe, welche die Einheit zusammensetzen, sind lineare Funktionen von x und y, also im allgemeinen

$$m_1 = \alpha_1 + \beta_1 x + \gamma_1 y$$
$$m_2 = \alpha_2 + \beta_2 x + \gamma_2 y$$
$$m_3 = \alpha_3 + \beta_3 x + \gamma_3 y.$$

Die im Punkte (x, y) errichtete Senkrechte zur XY-Ebene kann weiter zur Bestimmung des Wertes von ζ für die Einheit dienen. Die Grössen α, β, γ können nun noch willkürlich angenommen werden und bestimmen die Art der graphischen Darstellung. Setzt man:

$$\alpha_1 + \beta_1 x + \gamma_1 y = 0,\ \alpha_2 + \beta_2 x + \gamma_2 y = 0,\ \alpha_3 + \beta_3 x + \gamma_3 z = 0,$$

so erhält man drei gerade Linien, und die obenstehenden Werte von m_1, m_2 und m_3 sind den Entfernungen des Punktes (x, y) von diesen Linien proportional. Die drei Geraden bilden im allgemeinen ein Dreieck, und so kommt man zu der graphischen Darstellung von Gibbs (Thermodyn. Stud. S. 141). Nehmen wir aber für die drei Geraden die beiden Koordinatenaxen und eine Parallele zur X-Axe in der Entfernung eins, so erhalten wir die von mir benutzte Darstellung (Fig. 14). Die Konstanten sind dann etwa $\beta_1 = \alpha_2 = \beta_2 = \alpha_3 = \gamma_3 = 0$, $\alpha_1 = \gamma_2 = \beta_3 = 1$, $\gamma_1 = -1$. Und endlich für $\alpha_1 = \gamma_1 = \alpha_2 = \beta_2 = \beta_3 = \gamma_3 = 0$, $\beta_1 = \gamma_2 = \alpha_3$ erhalten wir die von Schreinemakers eingeführte Darstellung.

Aus der oben gemachten Bemerkung, dass die Regel vom § 15 in allen diesen Darstellungsweisen gültig bleibt, ergiebt sich, dass die graphischen Konstruktionen, welche aus dieser Regel folgen, unverändert bleiben. Lösungen verschiedener Zusammensetzung werden immer durch eine Fläche und feste Phasen durch einzelne Punkte dargestellt. Die verschiedenen Lösungen, welche bei gegebenen Werten von Temperatur und Druck mit einer einzigen festen Phase im Gleichgewicht sein können, werden bestimmt durch die Berührungspunkte der Fläche mit allen Tangentialebenen, welche durch den Punkt, der die feste Phase

repräsentiert, an die Fläche gelegt werden können, und welche einen Kegel einhüllen. Die bestimmte Lösung, welche mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht ist, wird dargestellt durch den Berührungspunkt mit der Tangentialebene, welche durch die Gerade, die die betreffenden Punkte verbindet, an die Fläche gelegt werden kann, und weil durch eine Gerade ausserhalb der Fläche im allgemeinen zwei Tangentialebenen gelegt werden können, sind im allgemeinen zwei derartige Lösungen möglich.

Für Systeme, welche aus mehr als drei Stoffen zusammengesetzt sind, bleibt nur die analytische Behandlung übrig, weil schon für Systeme dreier Stoffe eine Figur im Raume nötig ist. Die analytischen Gleichgewichtsbedingungen werden in der Theorie von Gibbs aus der Regel von der Konstanz der Potentiale (μ) der verschiedenen Stoffe in allen Phasen, welche in einem Systeme vorkommen, abgeleitet. Diese Potentiale sollen aber aus einer „Fundamentalgleichung" hergeleitet werden, deren Form nur in einigen wenigen Fällen bekannt ist, so dass man sich jedenfalls bei dieser Behandlungsweise nur auf allgemeine Folgerungen zu beschränken hat. Einige dieser Folgerungen, welche sich noch aus der Gibbsschen Theorie ergeben, werde ich in einer folgenden Abhandlung mitteilen. Der Nutzen der hier angewandten graphischen Behandlung besteht eben darin, dass man die Fundamentalgleichungen durch Kurven oder Flächen darstellen kann, deren Form zwar nicht genau bekannt ist, über deren ungefähren Verlauf aber aus experimentellen Ergebnissen einige Andeutungen gewonnen werden können.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. III.

Von

J. W. Retgers.

Die Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten.

In zwei früheren Abhandlungen[1]) in dieser Zeitschrift habe ich gezeigt, wie die Methode des Schwebens in einer gleich dichten Flüssigkeit[2]) sich erfolgreich anwenden lässt auf die spezifische Gewichtsbestimmung von Salzen, wenn man zu diesem Zwecke eine Flüssigkeit anwendet, in welcher sie nicht löslich sind.

Für eine solche Flüssigkeit eignet sich im hohen Grade das von Brauns empfohlene Methylenjodid CH_2J_2, welches sich mit Xylol beliebig verdünnen lässt.

Weil jedoch das Jodmethylen nur die Dichte 3·3 (bei 16° 3.324, bei 25° 3·304) erreicht und für schwerere Salze die weniger genaue Methode der Suspension mittelst eines Schwimmers[3]), (welcher, wie ich

---

[1]) Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen I: Diese Zeitschr. **3,** 289. 1889; ib. II: Diese Zeitschr. **4,** 189. 1889.

[2]) So viel ich ersehen konnte, ist das Prinzip des Schwebens fester Körper in gleich dichten Flüssigkeiten zum ersten Mal angewendet bei der spezifischen Gewichtsbestimmung des Eises von Dufour (1860, Compt. rend. **50,** 1039; **54,** 1079), welcher Stücke luftfreien Eises in einer Mischung von Petroleum (spez. Gew. = 0·82) und Chloroform (spez. Gew. = 1·50) zum Schweben brachte. Auch zur Bestimmung der Dichte von Fettkörpern hat man das Schweben in einer Mischung von Alkohol und Wasser benutzt. — Auf Flüssigkeiten hat man die Suspensionsmethode schon längst angewendet. Dufour benutzte dieses Verfahren sehr geistreich zur Dichtebestimmung von Tropfen überschmolzener Körper, so dass er wohl mit Recht als der Vater der Suspensionsmethode zu betrachten ist, wenigstens wenn man nicht Plateau mit seinen in wässerigen Alkohol schwebenden Öltropfen als solchen ansehen will.

[3]) Der erste Anwender des Prinzips der Suspension schwerer Körper durch Befestigung an leichten war nicht, wie ich früher (l. c. 189) erwähnte, Rosenbusch, sondern der französische Forscher Thoulet, welcher hierzu Wachskügelchen vorschlug (Bull. soc. min. **2,** 189. 1879). Ich verdanke diese Mitteilung der Freundlichkeit des Herrn V. Goldschmidt in Heidelberg.

zeigte, am besten als gläserne Klemme angewendet wird) nur in verhältnismässig wenigen günstigen Fällen geeignet ist, so ist es immer wünschenswert, schwerere Flüssigkeiten zu entdecken.

Ich habe vor einigen Jahren schon einige Versuche in dieser Richtung angestellt und deren Resultate in einer mineralogischen Zeitschrift publiziert[1]). Ich zeigte damals, wie sich die Dichte des Jodmethylens durch Sättigen mit Jodoform CHJ_3 auf 3·456 erhöhen liesse; es ergab sich so eine durchsichtige tiefgelbe Flüssigkeit.

Durch Sättigen des Jodmethylens mit Jod (spez. Gew. = 4·96) erhielt ich eine Flüssigkeit von der Dichte 3·548 bei 23°, welche zwar leichtflüssig, jedoch völlig undurchsichtig war.

Mehr Erfolg hatte die Lösung der beiden genannten Substanzen: das mit Jodoform gesättigte Jodmethylen kann noch beträchtliche Mengen Jod aufnehmen; man erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit mit dem hohen spez. Gew. 3·60 bis 3·65. Sie ist also etwas schwerer als die schwerste bis jetzt bekannte wässerige Lösung, die Rohrbachsche Baryumquecksilberjodid-Lösung[2]), deren spez. Gew. 3·58 beträgt. Ausserdem ist sie bedeutend leichtflüssiger als die Rohrbachsche Lösung, hat jedoch den Nachteil der Undurchsichtigkeit.

Da mir jedoch die Erhöhung des spez. Gew. des Jodmethylens von 3·3 auf 3·6 nicht beträchtlich genug vorkam, habe ich in der jüngsten Zeit noch eine Reihe Versuche angestellt, um schwerere Flüssigkeiten zu bekommen.

Es sei mir vorher gestattet, einige Bemerkungen über schwere Flüssigkeiten im allgemeinen und deren Anwendbarkeit vorangehen zu lassen.

Bei der Beurteilung des Wertes schwerer Flüssigkeiten soll immer im Auge behalten werden, dass sie zu zwei ganz verschiedenen Zwecken gebraucht werden, nämlich:

a) zur Trennung von verschieden schweren Körpern (entweder Mineralfragmente oder im Laboratorium erzeugte Substanzen);

b) zur Dichtebestimmung eines einzigen Körpers.

Obwohl ohne Zweifel in beiden Fällen eine möglichst schwere, möglichst klare und möglichst dünnflüssige Flüssigkeit erwünscht ist,

---

[1]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1889, **2**, 185.

[2]) Die im Jahre 1883 von Rohrbach vorgeschlagene Trennungsflüssigkeit wurde nach einer Mitteilung von Arzruni schon 1879 von Suschin in Petersburg dargestellt; die Entdeckung wurde jedoch leider nur in russischer Sprache veröffentlicht (vergl. Zeitschr. d. d. geol. Ges. **37**, 869. 1885).

so braucht man doch an eine Flüssigkeit, die bloss zur Trennung bestimmt ist, lange nicht die grossen Anforderungen zu stellen, wie an eine zur Dichtebestimmung bestimmte. Die Operation der Trennung ist eine verhältnismässig rohe; sind die Fragmente des Körpers nicht gar zu winzig, so teilen sie sich stets in steigende und sinkende, wenn auch die Flüssigkeit undurchsichtig und etwas dickflüssig ist[1]). Die spezifische Gewichtsbestimmung dagegen beruht auf der sorgfältigen Beobachtung des Schwebens; soll man die oft kleinen Körnchen oder Krystalle, die mühsam unter dem Mikroskop als ablolut einschlussfrei ausgesucht sind, deutlich schweben sehen, so muss die Flüssigkeit durchsichtig sein und zugleich leichtflüssig, damit die kleinen Körper sich leicht bewegen können.

Es gilt dies natürlich nur für Fälle, wo die äusserste Präzision zu erreichen ist. Stellt man jedoch die Anforderungen etwas weniger streng, so kann man auch zur Dichtebestimmung ganz gut undurchsichtige Flüssigkeiten benutzen. Obwohl man natürlich das genaue Schweben des Krystalles hierbei nicht beobachten kann, kann man doch recht gut beobachten, ob das Krystall nach oben steigt und schliesslich zum Vorschein kommt, oder sinkt und so am Boden des Gefässes sichtbar wird. Es müssen aber hierzu einigermassen grosse Krystalle, resp. Fragmente, benutzt werden, damit sie leicht ins Auge fallen. Weiter soll die undurchsichtige Flüssigkeit dünnflüssig sein, damit das Steigen und Sinken rasch geschieht. Nimmt man sich die Mühe, die Dichte der Flüssigkeit, wobei das Krystall steigt, resp. sinkt, genügend oft zu bestimmen, so bekommt man eine Reihe Zahlen, die zwar nicht so genau unter sich stimmen werden wie die Zahlen des Schwebens, jedoch oft genügend übereinstimmen werden, um einen zuverlässigen Mittelwert daraus ziehen zu können, welcher sich der wirklichen Dichte bedeutend mehr nähern

[1]) Als Beispiel, wie man eine derartige undurchsichtige schwere Flüssigkeit sehr gut zur Mineraltrennung benutzen kann, führe ich an, dass ich vor einiger Zeit bei Gelegenheit einer Untersuchung des holländischen Dünensandes die verschiedenen Mineralien, welche die Körner dieses Sandes bilden, mittels einer Reihe schwerer Flüssigkeiten und Schmelzen in Gruppen von steigender Dichte teilte und hierbei auch mit Erfolg die vorhin erwähnte schwere Lösung des Jod und Jodoform in Jodmethylen benutzte. Obwohl die Flüssigkeit undurchsichtig war, verlief die Trennung sehr glatt und konnte ich die leichten Augitkörner von den schweren Granatkörnern rasch scheiden. Es schwammen die leichten Körner nach oben und strömten durch fortwährendes Zugiessen derselben Flüssigkeit über den Rand des Gefässes, am besten ein Porzellantiegel auf einem flachen Uhrglas stehend (Verhandel. d. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, 1891; Recueil des Travaux chim. **11**, 181. 1892).

wird als die Zahlen, welche man durch die leider noch zu oft benutzten Pyknometerbestimmungen erhält.

Ich erwähne dies besonders, damit man ja nicht eine undurchsichtige schwere Flüssigkeit als unbrauchbar verwerfen soll.

Viel schlimmer als die Undurchsichtigkeit wirkt die Zähflüssigkeit. Sobald eine Flüssigkeit einigermassen klebrig ist, ist sie zu verwerfen. Es ist jedoch ein glücklicher Umstand, dass diese schlechte Eigenschaft verhältnismässig wenig auftritt bei schweren Flüssigkeiten, wenigstens wie meine bisherigen Erfahrungen ergeben.

Was die neuen schweren Flüssigkeiten betrifft, mit deren Darstellung ich mich längere Zeit beschäftigt habe, so beschränke ich mich an dieser Stelle nur auf solche, welche zu Dichtebestimmungen von in Wasser löslichen Körpern dienen sollen. Die schweren wässerigen Lösungen sind mehr für mineralogische Zwecke (Mineraltrennungen) bestimmt, obwohl sie natürlich auch in einzelnen Fällen zur Dichtebestimmung von im Laboratorium erzeugten Produkten (besonders von solchen, die sich in Benzol, Xylol etc. lösen) anwendbar sind. Ebenso sollen die schweren Schmelzen, welche mehr zu Trennungen als zu Dichtebestimmungen verwendbar sind, und also vorläufig mehr mineralogisches und petrographisches Interesse haben, hier nicht behandelt werden[1]).

Ich will schon direkt aufmerksam machen auf einige bis jetzt existierende schwere Flüssigkeiten.

Bromal, $CBr_3.COH$, hat ein spezifisches Gewicht von 3·34.

Siliciumjodoform, $SiHJ_3$, besitzt eine Dichte von 3·4.

Beide sind farblose Flüssigkeiten, welche also schon etwas schwerer sind als Jodmethylen.

Selenbromür, $SeBr$, welches noch schwerer ist. Diese flüssige Verbindung hat bei 15° das hohe spezifische Gewicht von 3·604, hat

[1]) Es seien als solche nur erwähnt das von Bréon (Bull. soc. min. 1880, 46) empfohlene Bleichlorid (spez. Gew. 5·0, Schmelzpunkt 400°) und die von mir vorgeschlagenen leicht schmelzbaren Verbindungen: Jodsilber-Silbernitrat (spez. Gew. 5·0, Schmelzp. 65°) (N. Jahrb. f. Min. 1889, 2) und Thalliumsilbernitrat (spez. Gew. 5·0, Schmelzp. 70°) (N. Jahrb. f. Min. 1893, 1), wovon besonders das letztere wegen seiner Eigenschaft, nach Verdünnung mit etwas Wasser eine klare Schmelze zu liefern, zu empfehlen ist. — Auch will ich noch erwähnen, dass das von Klein vorgeschlagene Kadmiumborowolframat, welches immer als sehr schwere Flüssigkeit citiert wird, nicht hierzu, sondern zu den schweren Schmelzen gehört, indem das hohe spezifische Gewicht (3·60) erst bei Schmelzung der Krystalle in ihrem Krystallwasser bei 75° erreicht wird, und dass für eine schwere Schmelze die Dichte 3·60 eher klein als gross zu nennen ist.

jedoch den Nachteil der fast absoluten Undurchsichtigkeit, indem nur in dünnen Schichten die dunkelblutrote Farbe sichtbar wird. Ausserdem besitzt es einen unangenehmen, dem Chlorschwefel ähnlichen Geruch und wird es vom Wasserdampf der Luft unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Weil es angeblich auch die Fähigkeit besitzt noch etwa 22 Prozent Selen (spez. Gew. 4·2 bis 4·8) lösen zu können, so würde man hierdurch vermutlich eine schwere Flüssigkeit von 3,7 bis 3·8 bekommen können.

Ebenfalls sehr schwer ist das Arsenbromür, $AsBr_3$, welches (fest) ein spez. Gew. von 3·66 besitzt. Es ist diese Verbindung wohl als Flüssigkeit zu betrachten, weil sie schon bei 20° schmilzt und also leicht im Sommer oder in einem geheizten Zimmer flüssig wird, wie sie denn auch schon längst in der Optik als eine sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit Verwendung findet.

Ausserdem giebt es noch zwei wahrscheinlich sehr schwere Flüssigkeiten, deren spez. Gew. ich jedoch nicht angegeben fand.

Bromjodoform, $CHBr_2J$, ist flüssig bei gewöhnlicher Temperatur (die Krystalle schmelzen bei 6°). Weil Bromoform, $CHBr_3$, schon ein spez. Gew. von 2·9 besitzt, wird der Eintritt eines Atoms Jod anstatt des Broms hier eine bedeutende Dichtevermehrung geben. Die vermutliche Dichte des $CHBr_2J$ wird ungefähr 3·4 sein. Vielleicht liesse sie sich durch Lösen von Jodoform (CHJ_3) noch etwas steigern.

Jodal, $CJ_3.COH$, welches eine durch Einwirkung von HJ auf Chloral oder Bromal entstehende Flüssigkeit ist, die bei 200° kocht[1]), ist vermutlich die schwerste flüssige organische Verbindung, denn, weil Bromal (CBr_3COH) schon eine Dichte 3·34 hat, wird das Jodal vermutlich eine solche von ungefähr 3·7 bis 3·8 besitzen.

Es sind die oben angegebenen die bis jetzt existierenden schwersten Flüssigkeiten, wenigstens so viel ich vorläufig habe finden können[2]).

Als etwas leichter, z. B. ungefähr 3·0, wird man allerdings noch einige organische Flüssigkeiten antreffen, besonders unter den brom- und jodhaltigen und unter den metallorganischen Körpern. Ich erwähne z. B. als solche:

---

[1]) Bertrand, Moniteur scientifique (3) 11, 493. 1881.

[2]) Auch das gewöhnliche Brom bildet eine sehr schwere Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur (spez. Gew. = 3·187). Der bekannte starke und sehr angreifende Geruch macht es jedoch in praktischer Hinsicht wenig geeignet. — Dasselbe gilt für flüssiges Chlorjod, JCl (spez. Gew. 3·182).

Bromoform ($CHBr_3$)	spez. Gew.	2·9	bei 12°,
Nitrobromoform ($C.NO_2.Br_3$)	„ „	2·8,	
Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$	„ „	3·069,	
Flüssiges Acetylendijodid ($C_2H_2J_2$)	„ „	2·942	bei 21°.

Bemerken will ich noch, dass organische Zinnverbindungen nicht sehr schwer sind, z. B. Zinndiäthyl 1·65, Zinntetraäthyl 1·187, Zinntetramethyl 1·314, Zinntriäthyl 1·41 etc. Ebensowenig erreichen die organischen Zinkverbindungen eine grosse Dichte, z. B. Zinkäthyl 1·182, Zinkmethyl 1·386. Auch die organischen Arsen- und Antimonverbindungen, wie Kakodyl und Stibäthyl, sind nicht schwer. Ebensowenig die Selen- und Tellurverbindungen, wie Selenmethyl und -Äthyl, Tellurmethyl und -Äthyl. Merkwürdigerweise sogar nicht die Bleiverbindungen, z. B. Bleitetramethyl 2·034, Bleitetraäthyl 1·62. Es sind also fast ausschliesslich die organischen Quecksilberverbindungen, welche schwere Flüssigkeiten liefern, wie z. B. Quecksilberäthyl 2·44 und das schon oben erwähnte Quecksilbermethyl 3·069[1]).

Auch die jüngst von Mond und Berthelot entdeckten merkwürdigen Verbindungen von Nickel und Eisen mit Kohlenoxyd, welche, obwohl bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, doch leicht durch eine Kältemischung zu Flüssigkeiten kondensiert werden können, besitzen im letzteren Zustand kein genügend hohes spezifisches Gewicht.

Bekanntlich kann man die Dichte einer Flüssigkeit durch Lösen schwerer fester Substanzen in derselben manchmal noch beträchtlich steigern, und ergiebt sich hierdurch ein weites Feld von Versuchen.

Beschränken wir uns auf die vorher erwähnten schweren Flüssigkeiten, welche also keine lösende Wirkung auf in Wasser lösliche Salze ausüben sollen, so kommen als schwerere feste Körper, welche in denselben löslich sein können, vorläufig einige Brom- und Jodverbindungen der schweren Metalle und Metalloïde in Betracht, und zwar besonders diejenigen, welche die Eigenschaft besitzen sich in Flüssigkeiten, wie Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. zu lösen.

Derartige Körper sind z. B. die Quecksilberbihaloïde. Sowohl $HgCl_2$ als $HgBr_2$ und HgJ_2 lösen sich, wie Mehn[2]) und Franchimont[3]) fanden, in Äther und Benzol.

---

[1]) Ausserdem sind diese Metallmethyl- und -äthylverbindungen durch ihren oft widrigen Geruch, ihre Giftigkeit und Selbstentzündlichkeit an der Luft praktisch weniger geeignet zu spezifischen Gewichtsbestimmungen.

[2]) Pharm. Journ. Trans. **3**, 327.

[3]) Recueil des travaux chimiques **1**, 55. 1882.

Als andere derartige Körper, welche die Eigenschaft eines hohen spezifischen Gewichts[1]) mit der Löslichkeit in Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. vereinigen[2]), kommen noch in Betracht:

Zinntetrajodid	SnJ_4	spez. Gew.	4·7,
Siliciumtetrajodid	SiJ_4	„ „	(wahrscheinl. ca. 4·2),
Kohlenstofftetrajodid	CJ_4	„ „	4·32,
Arsentrijodid	AsJ_3	„ „	4·4,
Antimontribromid	$SbBr_3$	„ „	4·15,
Antimontrijodid	SbJ_3	„ „	4·8,
Wismuttribromid	$BiBr_3$	„ „	(wahrscheinl. ca. 5·0),
Wismuttrijodid	BiJ_3	„ „	5·65.

Ausserdem noch die Metalloïde:

Jod	J	spez. Gew.	4·95[3]),
Arsen	As	„ „	5·7,
Selen	Se	„ „	4·2 bis 4.8,
Tellur	Te	„ „	6·26.

Auch unter den festen organischen Körpern von grosser Dichte wird es wahrscheinlich manche geben, welche in den schweren organischen Flüssigkeiten wie Jodmethylen, Bromal, Bromoform, Quecksilbermethyl etc. löslich sind und so ihr spezifisches Gewicht noch beträchtlich vermehren können. — Man wird diese festen Körper natürlich wiederum suchen müssen unter den *Br*-, *J*- und schwermetall-haltigen organischen Körpern. Jedoch glaube ich nicht, dass man hierbei gar zu hohe Erwartungen zu hegen braucht. Die jodhaltigen organischen Verbindungen haben wahrscheinlich alle ein niedrigeres spezifisches Gewicht als der Tetrajodkohlenstoff CJ_4, dessen Dichte 4·32 beträgt. Auch dieser Körper wird kaum imstande sein, eine der schweren Flüssigkeiten, worin es löslich ist, zu einer grösseren Dichte als ca. 3·8 zu bringen.

Ich werde jetzt übergehen zu der Beschreibung der Resultate der Versuche, welche ich vornahm, um durch Lösen schwerer fester Körper

[1]) Das spezifische Gewicht dieser Körper soll wenigstens 4·0 sein, weil sonst die Dichtevermehrung der Flüssigkeiten zu geringfügig ist. So ist z. B. das Zinnbromid, $SnBr_4$, obwohl sonst ganz geeignet, zu leicht (spez. Gew. = 3·3) für den Zweck.

[2]) Ein weiterer Punkt, der in Betracht kommt, ist der Preis der betreffenden Verbindungen. So sind z. B. die sonst vielleicht ganz brauchbaren Verbindungen Goldbromid, $AuBr_3$, und Tellurjodid, TeJ_4, wegen der Kostspieligkeit ausgeschlossen.

[3]) Geschmolzen nur 4·004.

in schweren Flüssigkeiten zu einem möglichst hohen spezifischen Gewicht zu gelangen. Ich werde, mit der Absicht, andere Forscher von vergeblichen Versuchen abzuhalten, hierbei alle, also auch die negativen, Resultate erwähnen.

Es sind hier vorläufig nur Jodmethylen und Arsenbromür als die wichtigsten und den meisten Erfolg versprechenden Flüssigkeiten etwas ausführlicher behandelt.

Versuche mit Jodmethylen[1]).

1. Jodmethylen mit Selen. Weil der Schwefel sich reichlich in Jodmethylen löst[2]), lag der Gedanke nahe auch Selen in dieser Beziehung zu versuchen.

Es wurde äusserst fein zerriebenes Stangenselen längere Zeit mit warmem Jodmethylen digeriert. Es bildete sich hierbei eine dunkelbraunrote Flüssigkeit, die jedoch ungeachtet ihrer intensiven Farbe nur verhältnismässig wenig Selen enthielt (1.3 Proz. bei 12°), so dass die Dichtezunahme des Jodmethylens nach Erkalten und Auskrystallisieren des überflüssigen Selens nur eine geringe (0·01) war, weil das Selen nur eine verhältnismässig geringe Schwere besitzt (4·4 im Mittel).

2. Jodmethylen mit Tellur. Erwärmt man Methylenjodid mit fein geriebenem Tellur, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun bis schwarz, so dass deutlich *Te* gelöst wird[3]). Die Menge desselben ist jedoch nur winzig klein (1 Gewichtsteil *Te* auf 1000 Gewichtsteile CH_2J_2), so dass von einem Einfluss auf die Dichte des Jodmethylens keine Rede sein kann.

3. Jodmethylen mit Jod. Diese Lösung war schon, wie vorher erwähnt, früher von mir vorgenommen[4]). Das Jod löste sich reichlich in CH_2J_2, die hiermit gesättigte Flüssigkeit hatte bei 23° eine Dichte von 3·548.

Arsen zeigte sich völlig unlöslich, sogar in kochendem Jodmethy-

---

[1]) Es sind die Löslichkeitsversuche von Metalljodiden und Metalloiden in Jodmethylen von mir ausführlicher in der Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 1893 publiziert. Ich erwähne hier nur das für unsern Zweck Wichtige.

[2]) 1 Teil *S* in 10 Teile CH_2J_2 bei 10°. Über 113° mischt sich der geschmolzene Schwefel in jedem Verhältnis mit Jodmethylen.

[3]) Es ist dies wohl als die erste eigentliche physikalische Lösung des Tellurs zu betrachten, weil bei den anderen Lösungsmitteln (Schwefelsäure, Kali) das Tellur in der Lösung eine chemische Verbindung bildet. — Bei Verdampfen des Jodmethylen bleibt das *Te* als metallisch glänzende Partien zurück.

[4]) Neues Jahrb. f. Min. 1891, **2**, 187.

len, was um so merkwürdiger ist, weil Phosphor (gelber) sogar schon in der Kälte sich leicht hierin löst (roter *P* dagegen nicht).

Es wurde jetzt versucht, die Schwere des Methylenjodids durch Lösen einiger Jodide der Schwermetalle zu erhöhen.

4. Jodmethylen mit Quecksilberjodid. Das HgJ_2 löste sich in der Wärme sehr reichlich in CH_2J_2 [1]) (bei 100° lösten 100 Gewichtsteile CH_2J_2 16·6 Gewichtsteile HgJ_2, bei 180° [2]) sogar schon 58 Gewichtsteile HgJ_2) und es entstand so eine sehr schwere tiefgelbe bis braungelbe Flüssigkeit. Leider krystallisierte hieraus beim Abkühlen fast alles HgJ_2 (in schönen Krystallen der gelben Modifikation, die erst später sich in rotes HgJ_2 umwandelten) aus, so dass die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (15°) nur wenig (2·5 %) Quecksilberjodid enthielt und somit die Vergrösserung des spez. Gew. des CH_2J_2 nur eine geringe (0.03) war [3]).

Als unlöslich oder so gut wie unlöslich in Jodmethylen, sowohl in der Wärme als in der Kälte, zeigten sich folgende schwere Jodide: Bleijodid (PbJ_2), Kadmiumjodid (CdJ_2), Eisenjodür (FeJ_2), Thalliumjodür (TlJ), Silberjodid (AgJ), Quecksilberjodür (Hg_2J_2), Kupferjodür (Cu_2J_2).

Mehr Erfolg hatte ich bei den Jodiden des Zinns, des Arsens, des Antimons und des Wismuts.

5. Jodmethylen mit Zinnjodid, SnJ_4. Das Zinntetrajodid löst sich reichlich in Methylenjodid, sowohl bei gewöhnlicher als bei gesteigerter Temperatur. Es entsteht eine tiefbraune Flüssigkeit, die bald undurchsichtig schwarz wird. Ihre Dichte ist wegen dem hohen spez. Gewichte des SnJ_4 (4·70) auch bedeutend höher als die des reinen Jodmethylens und beträgt für die gesättigte Flüssigkeit 3·481 bei 10°.

Bei höherer Temperatur löst sich bedeutend mehr SnJ_4 in CH_2J_2. Es krystallisiert dies jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wiederum aus als rote reguläre Oktaëder [4]).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 252. 1893.

[2]) Also fast beim Siedepunkt (182°) des CH_2J_2.

[3]) Vielleicht liesse sich durch die von Sakurai (Journ. chem. Soc. **37**, 658. 1880; **39**, 488. 1881) dargestellte Verbindung Quecksilberjodmethyljodid ($CH_3J.HgJ$), welche Krystalle bildet, die in Jodmethylen löslich sind, das spez. Gewicht des CH_2J_2 besser erhöhen als durch reines HgJ_2.

[4]) Zinnjodür (SnJ_2) löst sich dagegen nicht in Jodmethylen. Wir haben also hier dieselbe Erscheinung als bei Jodquecksilber, dass sich die mit dem Oxydul übereinstimmende Verbindung (das Jodür) nicht, die dem Oxyd entsprechende Verbindung (das Jodid) reichlich löst. Ebensowenig lösen sich, wie oben angegeben, die Jodüre des Eisens, Kupfers und Thalliums. Wären von diesen Metallen Jodide

6. Jodmethylen mit Arsenjodid, AsJ_3. Dieses Jodid löst sich leicht in CH_2J_2 zu einer dunkelroten, in dickeren Schichten fast undurchsichtigen Flüssigkeit. Weil AsJ_3 ein spez. Gew. von 4·39 besitzt, ist auch hier die Dichte der Flüssigkeit gestiegen. Sie betrug 3·449 bei 12° für die gesättigte Lösung.

Mit der Temperatur steigt die Löslichkeit rasch, es krystallisiert das AsJ_3 jedoch bei gewöhnlicher Temperatur teilweise wieder aus als braungelbe, stark lichtbrechende Rhomboëder und hexagonale Platten.

7. Jodmethylen mit Antimonjodid, SbJ_3. Auch dieses Jodid löst sich reichlich in Jodmethylen zu einer schwarzen undurchsichtigen Flüssigkeit, die in dünnen Schichten eine dunkelweinrote Farbe zeigt. Die gesättigte Lösung hatte bei 12° eine Dichte von 3·453, welche also wenig von der AsJ_3-Lösung abweicht. Das höhere spez. Gew. des SbJ_3 (4·85) wird also durch seine etwas geringere Löslichkeit kompensiert.

Beim Erwärmen löst sich wiederum viel mehr SbJ_3 und krystallisiert dies beim Abkühlen als braune, scharf umgrenzte hexagonale Tafeln aus.

8. Jodmethylen mit Wismutjodid, BiJ_3. Das hohe spez. Gew. des Jodwismuts (5·65) liess hier die Erwartungen aufkommen, eine sehr schwere Flüssigkeit zu erlangen, welche Erwartung leider durch die sehr geringe Löslichkeit des BiJ_3 in Methylenjodid getäuscht wurde, so dass die kalt gesättigte Flüssigkeit gegenüber dem reinen CH_2J_2 nur eine sehr geringe Dichtevermehrung (0·002 bei 12°) zeigte. Auch in der Wärme löste sich das BiJ_3 nur unbedeutend mehr. Beim Abkühlen entstanden einige metallglänzende hexagonale Täfelchen des BiJ_3.

Es wurden hiermit die Versuche, Metalljodide in Jodmethylen zu lösen, beendigt. — Als die drei einzigen schweren Flüssigkeiten, deren spez. Gew. durch Lösen der Jodide gestiegen war, fand ich also nur:

---

existierbar (nur bei *Tl* ist dies der Fall), so würden sie sich wahrscheinlich lösen. Es scheint also, dass der grössere Reichtum einer Verbindung an Jod die Löslichkeit befördert, wahrscheinlich deshalb, weil Jod selbst sich so reichlich in CH_2J_2 löst. — Einen ähnlichen Unterschied trifft man bei Eisenchlorür ($FeCl_2$) und Manganchlorür ($MnCl_2$), welche nicht, und Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) und Mangantetrachlorid ($MnCl_4$), welche wohl in Äther löslich sind. Die Zunahme des metalloïdischen und die Abnahme des metallischen Teils in der Verbindung scheint vielleicht überhaupt die Löslichkeit in Flüssigkeiten wie Äther, Chloroform, Benzol, Jodmethylen etc. zu befördern. — Vielleicht ist auch die bekannte Erscheinung, dass sehr sauerstoffreiche Verbindungen (die Superoxyde) meistenteils leicht in Äther löslich sind und sich durch Ausschütteln mit dieser Flüssigkeit isolieren lassen (wie es bei CrO_4, OsO_4 etc. bekanntlich der Fall ist), eine Folge derselben Ursache.

Lösung von SnJ_4 3·481 bei 10°,
„ „ AsJ_3 3·449 „ 12°,
„ „ SbJ_3 3·453 „ 12°.

Bekanntlich kann eine gesättigte Lösung einer Substanz oft noch bedeutende Mengen eines anderen Körpers aufnehmen, so dass die Dichte der Lösung grösser ist als die der beiden reinen gesättigten Lösungen. Schon früher (S. 329) gab ich hiervon ein Beispiel: Jodmethylen mit Jod und Jodoform gesättigt zeigte eine grössere Dichte als die beiden einfachen Lösungen.

Es wurde deshalb dieses Verfahren auch bei den obenerwähnten Flüssigkeiten versucht und die Vermutung bestätigt gefunden.

Mischt man die Lösungen von Zinnjodid und Arsenjodid, so zeigt sich die Mischung imstande noch viel SnJ_4 und AsJ_3 aufnehmen zu können. Es gelang mir auf diese Weise eine Flüssigkeit zu bekommen, welche ein spez. Gew. von 3·610 bei 12° zeigte, welches also jede der beiden einfachen Lösungen übertrifft. Wahrscheinlich ist jedoch mit dieser Zahl noch durchaus nicht das Maximum der Dichte erreicht und liesse sich vielleicht noch durch viele Versuche ein günstigeres Mischungsverhältnis der beiden festen Jodide auffinden, wobei eine noch etwas schwerere Lösung resultierte. Viel höher wird sie jedoch, glaube ich, nicht steigen können.

Ein ähnlicher Mischungsversuch, wobei Zinnjodid und Antimonjodid zusammen in Jodmethylen gelöst wurden, gab kein viel besseres Resultat. Es löste das mit SnJ_4 gesättigte CH_2J_2 noch ziemlich viel SbJ_3. Es gelang mir jedoch nicht, die Dichte über 3·63 hinaus zu bekommen.

Versuche mit Arsenbromür $AsBr_3$.

Bromarsen bildet, wie schon früher erwähnt, unterhalb 20° eine feste krystallinische Substanz, oberhalb 20° eine farblose bis blassgelbe Flüssigkeit.

Das spez. Gew. der $AsBr_3$-Krystalle beträgt angeblich 3·66.

Das spez. Gew. der Flüssigkeit fand ich nirgends angegeben. Eine Pyknometerbestimmung ergab mir 3·540 bei 25°.

Wie ich früher angab, arbeitet man mit Bromarsen am besten in einem gut geheizten Zimmer, Temperatur 25 bis 30°, damit man nicht das jedesmalige Erstarren zu befürchten hat. Es ist diesem jedoch leicht durch Eintauchung des Gefässes in Wasser von ca. 40° abzuhelfen. Bei dieser niedrigen Temperatur entwickelt das $AsBr_3$ keine oder nur ganz geringe Dämpfe. Stärkere Erhitzung, die natürlich mit reichlicher

Bildung des giftigen Dampfes zusammengeht, ist natürlich entweder zu vermeiden oder im Abzug vorzunehmen[1]).

Es wurde jetzt versucht, einige schwere Bromide und Jodide in $AsBr_3$ zu lösen, mit der Absicht das spez. Gew. zu erhöhen. Es wurde zu diesem Zwecke die äusserst fein zerriebene feste Substanz in das flüssige $AsBr_3$ getragen, bis ca. 50 bis 60° erhitzt, und nachher zu der gewöhnlichen Temperatur erkalten gelassen. Sehr merkwürdig war der Einfluss der gelösten Körper auf den Schmelzpunkt. Während dieser bei einigen stieg, sank er bei andern.

1. Bromarsen mit Jodarsen. Arsentrijodid AsJ_3 löst sich sehr leicht in flüssigem $AsBr_3$ mit einer schön violettroten Farbe, die jedoch bald so intensiv wird, dass sie in dickeren Schichten ganz undurchsichtig wird.

Es löst sich das AsJ_3 sehr reichlich in $AsBr_3$, und muss man sehr viel der ersten Substanz eintragen, bis sich endlich der Sättigungspunkt daran zu erkennen giebt, dass sich AsJ_3 auskrystallisiert. Das $AsBr_3$ bildet lange (rhombische) Nadeln, das AsJ_3 dagegen Rhomboëder, die, wenn sie klein sind, dem unbewaffneten Auge wie Körner erscheinen und also ganz leicht von den langen $AsBr_3$-Nadeln zu unterscheiden sind.

Sehr merkwürdig ist die auffallende Schmelzpunkterniedrigung. Während reines $AsBr_3$ bei 15° schon längst erstarrt ist, bleibt das mit AsJ_3 gesättigte $AsBr_3$ bei dieser Temperatur noch flüssig und erstarrt erst bei niedrigeren Temperaturen.

Es wurden eine Reihe spez. Gewichtsbestimmungen von mir angestellt, mit diesem Gemisch von $AsBr_3$ und AsJ_3. Ich fand als Mittel die Maximaldichte 3·661 bei 15°.

2. Bromarsen mit Bromantimon. Antimontribromid, $SbBr_3$, ist eine farblose krystallinische Substanz, die ein spez. Gew. von 4·148 hat und bei 90° schmilzt. Sie löst sich reichlich in warmem flüssigem Bromarsen zu einer ganz durchsichtigen, farblosen bis blassgelben Flüssigkeit. Leider steigt der Schmelzpunkt mit der Zufügung des Bromantimons. Ich erreichte eine Dichte von 3·685 bei einem Gemisch, das bei 47° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt ist zu hoch, um das Gemisch noch zu den Flüssigkeiten zu rechnen, es gehört schon in die Klasse der schweren Schmel-

[1]) An der Luft zersetzt sich das $AsBr_3$ unter Wasseranziehung in Bromwasserstoffsäure und arsenige Säure (resp. Arsenoxybromid). Es findet jedoch diese Zersetzung zu langsam statt, um bei dem Arbeiten mit $AsBr_3$ hinderlich zu sein. Es sollten jedoch immer $AsBr_3$-haltige Mischungen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, damit sie nicht über 24 Stunden an der Luft stehen bleiben.

zen und ist deshalb für unsern Zweck, die Bestimmung des spez. Gew., leider unbrauchbar [1]).

3. Bromarsen mit Jodantimon. Antimontrijodid, SbJ_3, löst sich in flüssigem $AsBr_3$ leicht zu einer dunkeln weinroten Flüssigkeit, welche bald undurchsichtig wird. Ich fand eine Maximaldichte von 3·720 bei 40°. Zwar wird das spez. Gew. beträchtlich erhöht, doch auch hier tritt die bedenkliche Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Es erstarrt die betreffende Flüssigkeit schon bei 37°.

Das schon mehrmals erwähnte merkwürdige Resultat durch Lösen eines Gemisches zweier Körper wurde auch hier erhalten. Es wurde hierzu AsJ_3 und SbJ_3 gewählt.

4. Bromarsen mit Jodarsen und Jodantimon. Das mit SbJ_3 gesättigte $AsBr_3$ löst noch viel AsJ_3 auf, wodurch das spez. Gewicht noch beträchtlich erhöht, der Schmelzpunkt deutlich erniedrigt wurde. Als Maximaldichte bekam ich auf diese Weise 3·801; der Erstarrungspunkt lag bei 31°.

Es steht dies allerdings schon auf der Grenze von Flüssigkeiten und Schmelzen. Vielleicht würde man bei einem etwas geänderten Mischungsverhältnis eine noch etwas leichter schmelzbare Masse finden.

Es wurden auch die Wismutsalze versucht. Sie zeigten sich jedoch auch hier wiederum, wie schon bei Jodmethylen, ungeachtet ihrer bedeutenden Schwere unbrauchbar durch ihre geringe Löslichkeit.

5. Bromarsen mit Bromwismut. $BiBr_3$ löst sich nur wenig auf in warmem $AsBr_3$ zu einer braunen Flüssigkeit und giebt ein sehr leicht erstarrendes Gemisch, so dass von weiteren Versuchen Abstand genommen wurde.

6. Bromarsen mit Jodwismut. Wismutjodid, BiJ_3, löst sich etwas reichlicher in warmem $AsBr_3$ und giebt hiermit eine dunkelrote Flüssigkeit, die bald undurchsichtig wird. Dessenungeachtet ist die Menge des gelösten BiJ_3 nur gering und die Erhöhung des spez. Gew. ebenfalls. Letzteres betrug nur 0·05.

Als Resultat der Lösungsversuche der Trihaloïde der Arsenreihe in flüssigem $AsBr_3$ ergiebt sich also als schwerste Flüssigkeit eine Lösung von Jodarsen und Jodantimon in Bromarsen, die das hohe spez. Gew. von 3·80 erreicht, jedoch leider schon bei 31° fest wird.

---

[1]) Das Arbeiten in dem Scheidetrichter und das Füllen und Wägen des Pyknometers macht eine bei Zimmertemperatur stets flüssig bleibende Substanz fast unvermeidlich. Erwärmung des Scheidetrichters und des Pyknometers ist zwar nicht unmöglich, es arbeitet sich jedoch recht unangenehm auf diese Weise.

Es lag nahe zur Hand die Lösungen der schweren Jodide in Jodmethylen mit denen dieser Jodide in Bromarsen zu kombinieren. Zwar sind die ersteren leichter, sie besitzen aber den Vorteil bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein. Durch Vermischen der beiden würde man also eine Kombination der beiden gewünschten Eigenschaften, grosse Dichte und niedrigen Schmelzpunkt, erreichen können.

Es bestätigte sich diese Vermutung auch.

Das feste Bromarsen löste sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich in Jodmethylen, wobei es sogar eine beträchtliche Kälte entwickelte. Flüssiges $AsBr_3$ (also bei 20° bis 25°) scheint sich mit CH_2J_2 sogar in jedem Verhältnis zu mischen.

Es stand also der oben erwähnten Kombination nichts im Wege. Es wurde deshalb versucht durch Vermischen der beiden Lösungen von AsJ_3 und SbJ_3, sowohl in $AsBr_3$ als in CH_2J_2, zu einer möglichst schweren Flüssigkeit zu gelangen. Es war hierbei natürlich ratsam, möglichst wenig der letzten leichten Lösung zuzufügen, die hier nur den Zweck hat den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Tropfenweise wurde diese also unter gelinder Erwärmung zugesetzt und jedesmal die Erstarrungstemperatur der Mischung bestimmt. Es hängt natürlich davon ab, was man als Zimmertemperatur betrachten will. Je höher man diese annimmt, eine um so schwerere Flüssigkeit wird man erhalten.

Ich erhielt so eine bei 20° erstarrende Flüssigkeit von einem spez. Gew. 3·702.

Es hat diese Flüssigkeit, welche genügend leichtflüssig ist, nur den Nachteil, undurchsichtig zu sein, was jedoch, wie ich vorhin erwähnte, in vielen Fällen, wo man über grössere Krystalle- oder Krystallfragmente verfügen kann, nicht sehr störend ist.

Zum praktischen Gebrauche bereitet man am besten die Flüssigkeit wie folgt: mit einer Mischung ungefähr gleicher Gewichtsteile fein geriebenen Jodarsen und Jodantimon wird sowohl Jodmethylen als flüssiges Bromarsen gesättigt. Man stellt aus diesen beiden Lösungen die verlangte Flüssigkeit dar und mischt sie in dem Verhältnis, als das Krystall, dessen Dichte man bestimmen will, es fordert. Hat dies eine Dichte unter 3·7, so kann man bei Temperaturen von 15 bis 20° wohl arbeiten. Bei Dichten von 3·7 bis 3·8, wo also die schwerer schmelzbare $AsBr_3$-Mischung überwiegt, thut man am besten (im Winter), die Zimmertemperatur durch Heizen etwas zu erhöhen, z. B. bis 25 oder 30°, so dass die Flüssigkeit bei der Operation des Zumschwebenbringens und der Dichtebestimmung nicht erstarrt.

Versuche, durch Mischen farbloser Lösungen zu einer sehr schweren Flüssigkeit zu gelangen, führten zu keinem besonders günstigen Resultate. Z. B. versucht man die früher erhaltene Lösung des Antimonbromids in Bromarsen, welches bei 47° erstarrt, durch Jodmethylen flüssig zu machen, so erhält man eine zwar durchsichtige, klare Flüssigkeit, welche jedoch nur die Dichte 3·46 bei 15° erreicht.

Ebenso gab die Kombination: Jodmethylen + Jodoform + $SbBr_3$ keine besseren Resultate.

7. Bromarsen mit Zinnjodid. SnJ_4[1]) löst sich äusserst reichlich in flüssigem AsB_3, und mit dem überraschenden Erfolg, dass nicht nur die Dichte bedeutend vermehrt, sondern auch der Schmelzpunkt des $AsBr_3$ beträchtlich erniedrigt wurde, indem eine bei einer Temperatur von 10° noch vollkommen flüssige Mischung entstand[2]). Ihre Farbe ist dunkel weinrot, wird jedoch in dickeren Schichten bald schwarz und undurchsichtig. Sie ist auch recht dünnflüssig. Man erhält die Flüssigkeit, indem man bei gelinder Wärme so lange SnJ_4 in $AsBr_3$ einträgt, bis beim Abkühlen körniges schwarzes Zinnjodid (aus kleinen Oktaëdern bestehend), auskrystallisiert. Es dürfen sich nicht die langen Nadeln des $AsBr_3$ ausscheiden, weil in diesem Falle die Flüssigkeit nicht gesättigt ist mit SnJ_4. Eine Bestimmung des spez. Gew. ergab mir 3·731 bei 15°. Es ist also bis jetzt die schwerste von mir erhaltene (bei gewöhnlicher Temperatur flüssige) Flüssigkeit, und den vorigen wegen ihrer einfachen Zusammensetzung und Darstellung vorzuziehen. Verdünnen liesse sich die Flüssigkeit durch die mit SnJ_4 gesättigte Lösung des Jodmethylens (spez. Gew. 3·48), resp. mit reinem CH_2J_2 (spez. Gew. 3·3)

Ein Versuch der Lösung des SnJ_4 in $AsBr_3$ durch Lösen von AsJ_3, resp. SbJ_3 eine grössere Dichte zu geben, führte zu keinem günstigen Resultate, indem zwar die Dichte etwas, jedoch nur unbedeutend, erhöht, die Flüssigkeit jedoch breiig wurde.

8. Bromarsen mit Quecksilberjodid. HgJ_2 löst sich besonders in der Wärme auch recht gut in flüssiges $AsBr_3$, giebt jedoch hier keine deutliche Schmelzpunkterniedrigung. Merkwürdig ist, dass das beim Abkühlen auskrystallisierte HgJ_2 in der gelben Modifikation

---

[1]) Zinnbromid ($SnBr_4$) wurde von mir nicht versucht, weil das spez. Gew. (3·3), wie schon vorhin (S. 334, Anm. 1) erwähnt, zu niedrig war für meine Zwecke.

[2]) Recht auffallend ist die Erscheinung, dass, wenn man (bei 10° bis 15°) trocknes $AsBr_3$ mit trocknem SnJ_4 mischt, die Masse feucht wird und bald zu einer Flüssigkeit zerfliesst.

auftritt und diese sich später nicht in die rote umsetzt. Ein Versuch, durch Zusatz von Jodmethylen zu dem Gemisch von $AsBr_3$ und HgJ_2 eine schwere Flüssigkeit zu erhalten, schlug fehl, indem das HgJ_2 hierin nicht gelöst blieb.

Was die drei übrigen schweren Flüssigkeiten, deren spez. Gew. bis jetzt bekannt ist, das Bromal, das Siliciumjodoform und das Selenbromür, betrifft, so wurden hier keine weiteren Versuche angestellt, um durch Lösen fester schwerer Substanzen zu sehr schweren Flüssigkeiten zu gelangen, weil dieselben vermutlich resultatlos sein würden.

Siliciumjodoform, $SiHJ_3$, besitzt angeblich das hohe spez. Gew. 3·4. Es würde sich dies vielleicht durch Lösen des Siliciumtetrajodids, SiJ_4 (spez. Gew. vermutlich ca. 4·2), erhöhen lassen. Viel höher als 3·70 wird man hierbei jedoch wahrscheinlich nicht kommen. Ausserdem wird die Lösung, weil SiJ_4 dunkelrot ist, auch fast undurchsichtig sein. Schliesslich ist die leichte Zersetzbarkeit durch Wasserdampf der Luft bei dem Arbeiten mit Siliciumjodoform eine unangenehme Eigenschaft.

Selenbromür, $SeBr$, wird vermutlich durch Lösen von möglichst vielem Selen seine eigene Dichte von 3·60 auf ca. 3·70 erhöhen lassen. Auf die Nachteile dieser Flüssigkeit ist früher (S. 331) schon hingewiesen.

Bromal, CBr_3COH, besitzt angeblich das hohe spez. Gew. 3·34, ist also ungefähr eben so schwer als Jodmethylen. Es besitzt jedoch keine besonderen Vorteile vor dieser Flüssigkeit.

Schliesslich sei noch einmal aufmerksam gemacht auf die beiden schon früher genannten schweren Flüssigkeiten, deren spez. Gew. noch nicht bekannt ist, das Bromjodoform (Dichte vermutlich 3·4) und das Jodal (Dichte vermutlich 3·7 bis 3·8).

Als Endresultate meiner vorläufigen Forschungen glaube ich also folgende vier sehr schwere (bei gewöhnlicher Temperatur flüssige) Flüssigkeiten ansehen zu können.

a) Eine gesättigte Lösung von Jodarsen (AsJ_3) und Jodantimon (SbJ_3) in einem Gemisch von Bromarsen und Jodmethylen; spez. Gew. 3·70 bei 20°.

b) Eine gesättigte Lösung von Zinnjodid (SnJ_4) in Bromarsen ($AsBr_3$); spez. Gew. 3·73 bei 15°.

c) Eine gesättigte Lösung von Selen (*Se*) in Selenbromür (*SeBr*); spez. Gew. wahrscheinlich ebenfalls ca. 3·70.

d) Das Jodal ($CJ_3.CHO$); spez. Gew. vermutlich ca. 3·7 bis 3·8.

Alle diese schweren Flüssigkeiten erreichen also eine Maximaldichte von 3·7 bis 3·8.

Aus eigner Erfahrung kann ich vorläufig nur die zweite Flüssigkeit (Lösung des SnJ_4 in $AsBr_3$) empfehlen. Mit den andern hoffe ich später Erfahrungen zu machen.

Schon im voraus lässt sich jedoch sagen, dass man keine grossen Erwartungen zu hegen braucht, indem die Flüssigkeiten, auch nach Sättigung mit schweren Substanzen, nicht viel über eine Dichte von 3·8 hinaus kommen werden. Hoffnung, eine sehr schwere Flüssigkeit von 4·0 oder darüber zu bekommen, ist so gut wie nicht vorhanden. Es ist, als ob hier eine gewisse physikalische Grenze bestände, die nicht überschritten werden kann, indem die Flüssigkeiten, wenn sie reicher werden an einem schwereren, entweder chemisch gebundenen oder physikalisch gelösten Körper, wie Jod, Quecksilber, Zinn etc., auch immer mehr Neigung bekommen, in den festen Aggregatzustand überzugehen[1]). — Dass das metallische Quecksilber selber ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Körper ist mit einem bedeutend höheren spez. Gew. (13·6), streitet nicht gegen diese Auffassung, indem von 4·0 an bis 13·6 die zwischenliegenden flüssigen Körper fehlen. Es scheint dies, wie ich später zu zeigen hoffe, sogar für die Amalgame zu gelten.

[1]) Es sei nebenbei bemerkt, dass genau dieselbe Grenze auch bei den schwersten wässerigen Lösungen zu bestehen scheint. Es hat hier die schwerste Flüssigkeit ungefähr eine Dichte von 3·6 bis 3·7 (Baryumquecksilberjodidlösung 3·6, dieselbe mit Jod gesättigt 3·7). Auch hier haben wir, so weit meine bisherigen noch unveröffentlichten Untersuchungen vermuten lassen, ebenfalls wenig Hoffnung, über die Grenze 4·0 hinaus zu kommen.

Über die Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen.

Von

W. Nernst.

Über die Frage, ob und inwieweit mit dem Vorgange der Auflösung einer Substanz in einem beliebigen Lösungsmittel eine chemische Reaktion zwischen den Molekülen der Substanz und des Lösungsmittels verbunden ist, wissen wir nichts sicheres. Es rührt dies daher, dass wir kein Mittel besitzen, das uns einen Einblick in den Gleichgewichtszustand, der sich zwischen den beiden reagierenden Komponenten herstellet, zu gewähren vermag; denn die häufig so erfolgreich angewandte Methode, aus der Messung des osmotischen Druckes, z. B. durch Gefrierpunktserniedrigung, auf den Gleichgewichtszustand gelöster Stoffe zu schliessen, lässt uns hier völlig im Stiche, weil bei verdünnten Lösungen der osmotische Druck überhaupt unabhängig von einer etwaigen Addition der Moleküle des Lösungsmittels und sein Verhalten bei höherer Konzentration noch zu wenig erforscht ist. Nur so viel können wir der Thatsache, dass die Eigenschaften einer Lösung fast ausnahmslos unmittelbar nach ihrer Herstellung in keiner Weise, weder, was Reaktionsfähigkeit, noch was das physikalische Verhalten betrifft, eine Veränderung erfahren, mit Sicherheit entnehmen, dass es sich hier um einen sehr schnell sich einstellenden Gleichgewichtszustand, d. h. um grosse Reaktionsgeschwindigkeit handeln wird.

Zwar ist über den fraglichen Gleichgewichtszustand in neuester Zeit genug geschrieben worden; da aber positive Resultate, wie ich glaube, hier nicht zu verzeichnen waren, möchte ich von einer Diskussion abstehen; insbesondere ist daran festzuhalten, dass, wie auch Horstmann[1]) betont, alles, was man über die Zusammensetzung von Hydraten in der Lösung behauptet hat, auf sehr schwachen Füssen steht. Die Anhänger der van't Hoffschen Lösungstheorie, d. h. diejenigen, welche die Lösungen vom Standpunkte des Gesetzes der chemischen Massenwirkung

[1]) Theorie der Lösungen, S. 15: Heidelberg, Verhandl. des Naturhist. mediz. Vereins. 1892.

und der Thermodynamik untersuchen, haben demgemäss die Existenz von Hydraten und ähnlichen Verbindungen vorsichtigerweise in suspenso gelassen. Ich möchte nun versuchen, die Frage von dem bezeichneten Standpunkte aus zu erörtern.

1. Wenn wir eine in einem homogenen System verlaufende Reaktion vor uns haben, deren Gleichung dem allgemeinen Schema

$$A + nB = AB_n$$

gehorcht, und bezeichnen mit c, c_1 und c_2 die räumlichen Konzentrationen der drei reagierenden Molekülgattungen A, B und AB_n, so gilt nach Guldberg und Waage bekanntlich allgemein

$$Kc_2 = cc_1^n.$$

Ist nun die Molekülgattung B in grossem Überschusse vorhanden, wie es für die Moleküle des Lösungsmittels der Fall ist, so erfährt ihre Konzentration infolge einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nur eine unbedeutende Änderung, kann also als nahe konstant angesehen und der Gleichgewichtskonstante K einverleibt werden; daraus fliesst der Satz: Die aktive Masse eines Lösungsmittels ist bei konstanter Temperatur (nahe) konstant. Wir finden also

$$\frac{c_2}{c} = \text{konst.}$$

Wenn wir also eine beliebige Substanz in Wasser auflösen, so muss der Prozentsatz der hydratisierten Moleküle von der Konzentration unabhängig sein. Hiermit entfallen die vielfach geäusserten Vermutungen, durch die gewisse Erscheinungen verdünnter Lösungen auf einen Zerfall oder eine Bildung von Hydraten mit zunehmender Verdünnung zurückgeführt werden sollen. Zu beachten ist jedoch, dass von dem gelösten Stoffe vorausgesetzt wird, dass er bei der Auflösung nur die eine Molekülgattung A liefert; dissociiert oder polymerisiert er sich (die Entscheidung hierüber erbringt in jedem Falle leicht eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder dergl.), so gilt für jede einzelne Molekülgattung der Satz, dass ein konstanter Bruchteil hydratisiert wird. Da nun im allgemeinen mit der Konzentration das Verhältnis der verschiedenen, bei Auflösung der Substanz entstandenen Molekülgattungen sich ändern wird, so kann in diesem Falle mit Konzentrationsänderungen allerdings eine Addition oder Abspaltung von Wassermolekülen verbunden sein.

Wir haben, wie schon erwähnt, bisher kein Mittel, um über den Zustand der Hydratation etwas zu erfahren, und können diese Frage auch bei anderen Lösungsmitteln im allgemeinen nicht entscheiden; um so

wichtiger schien mir die Behandlung eines singulären Falles, wo es möglich ist, die Frage nach der Reaktion zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz experimentell zu untersuchen. Löst man nämlich in Amylen eine einbasische Säure auf, so verändert die Lösung allmählich ihren Titer, indem die Säure ein Molekül Amylen addiert und den entsprechenden Ester bildet; z. B. bei Anwendung von Essigsäure entsteht nach der Gleichung

$$CH_3COOH + C_5H_{10} = CH_3COOC_5H_{11}$$

Amylacetat. Diese Reaktion ist von Konowalow eingehend untersucht, der aber das Gesetz der Massenwirkung auf diesen Gleichgewichtszustand nicht ganz richtig anwandte; da sich mir bei der Umrechnung einfache Verhältnisse ergeben und auch sonst die Reaktion in mehrfacher Hinsicht von Interesse schien, so habe ich sie gemeinsam mit Herrn Dr. C. Hohmann einer näheren experimentellen Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse die nachfolgende Abhandlung enthält. Es sei schon hier bemerkt, dass der vom Amylen umgewandelte Bruchteil der Säure sich im Sinne obiger Formeln innerhalb weiter Grenzen von der Amylenmenge nahe unabhängig ergab.

2. Wir durften, wie oben gezeigt, die aktive Masse des Lösungsmittels als nahe konstant ansehen; zu strengeren Formeln gelangen wir mit Hilfe folgender thermodynamischer Betrachtungen. Ein flüssiges Reaktionsgemisch, bestehend aus einem Lösungsmittel mit beliebigen gelösten Stoffen, werde in Berührung mit einem Gasraum gebracht; da alle in der Reaktionsgleichung vorkommenden Molekülgattungen sich, wenn auch in beliebig verschiedenem Grade, verflüchtigen werden, so wird auch im Gasraume[1]) sich ein chemischer Gleichgewichtszustand herstellen. Betrachten wir etwa, um die Ideen zu fixieren, ein aus Amylen und einer Säure bestehendes Reaktionsgemisch, in welchem der erstere Stoff vorherrscht, d. h. das Lösungsmittel bildet: seine aktive Masse sei x, während c die Konzentration der Säure, c' die des Esters sei. Dann gilt für die Lösung

$$xc = Kc'. \tag{1}$$

Im Dampfraum sei π der Druck des Amylens, p und p' derjenige der Säure und des Esters; dann gilt für den Dampfraum

$$\pi p = K'p'. \tag{2}$$

Bemerkt sei, dass c, c', π, p, p' sich sämtlich auf die normalen Mole-

[1]) Anstatt des Gasraumes könnten wir auch ein beliebiges zweites mit dem ersten nur wenig mischbares Lösungsmittel wählen.

küle beziehen; sollte z. B. die Säure im Gasraum Doppelmoleküle bilden, so würde p den Partialdruck der normalen Moleküle bedeuten.

Nun ist nach dem Verteilungssatz[1])

$$c = kp,\ c' = k'p'; \tag{3}$$

führen wir dies in (2) ein und dividieren in (1), so wird

$$x = \pi \frac{K}{K'} \cdot \frac{k}{k'} = \pi \times \text{konstant}.$$

In genau der gleichen Weise ist die Rechnung im allgemeinsten Falle zu führen, dass das Lösungsmittel mit beliebig viel gelösten Stoffen reagiert; wir gelangen auch hier zu dem einfachen Satze:

Die aktive Masse eines Lösungsmittels ist bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional.

3. Aus diesem thermodynamisch, wie mir scheint, sicher begründeten Satze ergeben sich eine Anzahl Folgerungen. Der Dampfdruck verdünnter Lösungen ist wenig von dem des reinen Lösungsmittels verschieden und demgemäss nahe unabhängig von der Menge gelöster Substanz; dies gilt also auch für die aktive Masse, so erhalten wir den oben direkt abgeleiteten Satz.

Zusatz fremder Stoffe erniedrigt den Dampfdruck und somit auch die aktive Masse des Lösungsmittels; die Reaktionsfähigkeit der letzteren nimmt also ab, wenn wir eine indifferente fremde Substanz zusetzen und zwar nach Massgabe der hinzugefügten Molekülzahl.

Thatsächlich beobachtete ich, dass die Menge gebildeten Esters abnimmt (und zwar in annähernd dem erwarteten Grade), als ich den Gleichgewichtszustand eines Gemisches von 10 Mol. Amylen, 1 Mol. Trichloressigsäure mit und ohne Zusatz von 10—20 % Benzol oder Chloroform bestimmte. Zusatz von Äthyläther wirkte ausserordentlich viel stärker hemmend; hier schien eine störende chemische Einwirkung stattzufinden, die noch aufzuklären sein wird.

Wenn auch der Versuch noch ergänzend wird zur Seite treten müssen, es lässt sich doch wohl schon mit grosser Sicherheit vorhersagen, dass nach dem gleichen Gesetz, nach welchem auf das Verdampfen, Ausfrieren, oder Übergang in ein zweites Lösungsmittel von Molekülen eines Lösungsmittels Zusatz fremder Substanz hemmend einwirkt, auch der gleiche Umstand die Fähigkeit jener Moleküle herabdrückt, auf andersartige, im Innern der Lösung befindliche Stoffe zu reagieren.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 110. 1891.

4. Ein sehr wichtiger Fall, in welchem das Wasser als Lösungsmittel an der Reaktion sich beteiligt, ist die sogenannte hydrolytische Dissociation, d. h. der Zerfall eines Salzes in Basis und Säure unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers.

Die Theorie derselben ergiebt sich nach dem früheren von selbst; es seien beliebige Mengen einer Säure SH und einer Basis BOH in einer grossen Wassermenge gelöst; dann werden folgende fünf Reaktionen im allgemeinen bei Änderung des Mengenverhältnisses im einen oder anderen Sinne sich abspielen:

$$\text{I.} \quad SB = \bar{S} + \overset{+}{B},$$

$$\text{II.} \quad SH = \bar{S} + \overset{+}{H},$$

$$\text{III.} \quad BOH = \overset{+}{B} + \bar{O}H,$$

$$\text{IV.} \quad H_2O = \overset{+}{H} + \bar{O}H,$$

$$\text{V.} \quad SB + H_2O = SH + BOH.$$

I bis IV sind Fälle elektrolytischer, V ist die Gleichung der hydrolytischen Dissociation. Es seien K_1 bis K_5 die Reaktionskoëffizienten und folgende die Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen, die teils elektrisch neutral, teils Ionen sind:

SB	SH	BOH	$\overset{+}{B}$	$\overset{+}{H}$	$\bar{S}$	$\bar{O}H$.
C_1	C_2	C_3	c_1	c_2	c_1'	c_2'

Durch die Versuchsbedingungen ist die Gesamtmenge des Radikals S

$$C_1 + C_2 + c_1' = m$$

und die des Radikals B

$$C_1 + C_3 + c_1 = n$$

gegeben; ferner muss

$$c_1 + c_2 = c_1' + c_2'$$

sein, d. h. die Lösung enthält positive und negative Ionen in gleicher Anzahl. Die aktive Masse des Lösungsmittels, d. h. die der Moleküle H_2O (ob Wasser im flüssigen Zustande diese oder eine andere Molekulargrösse besitzt, ist natürlich gleichgültig) ist proportional dem Dampfdruck des Wasserdampfes über der Lösung, letztere kann nach dem Gesetze der Dampfdruckerniedrigung mit meistens hinreichender Genauigkeit

$$\frac{N}{N + C}$$

gesetzt werden, worin

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + c_1 + c_2 + c_1' + c_2'$$

und N die im Liter einer Lösung enthaltene Anzahl Wassermoleküle (d. h. nahe 55·5) ist.

Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf I bis V liefert nunmehr:

$$\text{I.} \quad K_1 C_1 = c_1 c_1',$$

$$\text{II.} \quad K_2 C_2 = c_1' c_2,$$

$$\text{III.} \quad K_3 C_3 = c_1 c_2',$$

$$\text{IV.} \quad K_4 \frac{N}{N+C} = c_2 c_2'$$

$$\text{V.} \quad K_5 C_1 \frac{N}{N+C} = C_2 C_3.$$

K_1 kann bekanntlich mit hinreichender Genauigkeit für alle binären und aus einwertigen Ionen kombinierten Elektrolyte gleich gesetzt werden; K_2 und K_3 ist in jedem Falle für die nicht allzu schwachen Säuren bez. Basen aus der Leitfähigkeit, für äusserst schwache wohl am sichersten durch Vergleich mit einer stärkeren bezüglich ihrer Konkurrenz um Basis bez. Säure zu bestimmen. K_4 ist die elektrolytische Dissociationskonstante des Wassers, deren Bedeutung bereits von Arrhenius[1]) erkannt wurde; ihre Bestimmung ist von der grössten Wichtigkeit, steht jedoch noch aus.

Multiplizieren wir II und III und dividieren durch I, so wird

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} c_2 c_2'$$

und mit Berücksichtigung von IV erhält man

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} \frac{N}{N+C}.$$

Vergleichen wir diese Formel mit V, so wird

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Nach Ermittelung der elektrolytischen Dissociationskonstante K_4 wird es also möglich sein, aus den Dissociationskonstanten einer Basis und Säure den Grad der hydrolytischen Dissociation des Salzes anzugeben, das aus jener Säure und Basis kombiniert ist.

Umgekehrt könnte man aus dem Studium der hydrolytischen Dissociation auch nur eines Falles jene Konstante des Wassers ermitteln; auch dies erkannte bereits Arrhenius (l. c.), doch schien es mir nicht

[1]) Diese Zeitschr. 5, 1. 1890.

überflüssig, die obige einfachere und zugleich wohl strengere Ableitung zu liefern.

5. Der Satz, den ich in der oben erwähnten Abhandlung bewiesen habe und welcher lautete: „Wenn man die Gleichgewichtskonstante einer in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die Teilungskoëffizienten der reagierenden Molekülgattungen gegenüber einer zweiten Phase kennt, so vermag man den Gleichgewichtszustand jener Reaktion auch in dieser Phase anzugeben", hat durch die vorstehenden Betrachtungen insofern eine Erweiterung erfahren, als Lösungsmittel zu den reagierenden Molekülgattungen gehören dürfen; nur übernimmt hier die Rolle des Teilungskoëffizienten je nach Umständen der Dampfdruck oder die Löslichkeit.

Ich glaube, dass hiermit erschöpft ist, was die Thermodynamik über den Einfluss des Mengenverhältnisses bei konstanter Temperatur auf den chemischen Gleichgewichtszustand in Systemen zu lehren vermag, die aus beliebig vielen im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Phasen kombiniert sind, wenn nur in jeder einzelnen Phase entweder alle Substanzen in geringer räumlicher Konzentration (d. h. gasförmig) oder aber eine in sehr grosser Konzentration (d. h. als Lösungsmittel) und die übrigen im Zustande sehr geringer Konzentration (d. h. im Zustande verdünnter, flüssiger oder fester Lösung) vorhanden sind. Sind diese Bedingungen erfüllt, so scheint mir in keinem Falle mehr Raum für einen Zweifel darüber zu sein, was das Massenwirkungsgesetz zu lehren und worüber es keine Auskunft zu geben imstande ist. In diesem Sinne darf man jetzt vielleicht von einem Abschlusse der Theorie sprechen [1]).

Es wird nunmehr nahe gelegt, das Problem im Angriff zu nehmen, wie der chemische Gleichgewichtszustand vom Mengenverhältnis abhängt, wenn die verschiedenen Molekülgattungen in beliebigen Konzentrationen zugegen sind; die Komplikationen, die hier eintreten, bestehen darin, dass die Teilungskoëffizienten Funktionen der Konzentrationen anderer Molekülgattungen d. h. des jeweiligen Gleichgewichts werden. Doch möchte ich hier darauf verzichten, die hieraus sich ergebenden allgemeinen Formeln zu entwickeln, teils weil sie wenig übersichtlich ausfallen, besonders aber weil ich mich damit auf ein vom Experimente noch sehr wenig und zielbewusst wohl noch gar nicht bebautes Gebiet begeben würde.

[1]) Ganz anders liegt die Sache bei den Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf den Reaktionsverlauf; hierüber lehrt aber auch die Thermodynamik gar nichts.

Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen.

Von

W. Nernst und **C. Hohmann.**

1. Ältere Beobachtungen. — 2. Eigene Messungen; Methode. — 3. Dichloressigsäure. — 4. Trichloressigsäure. — 5. Darstellung und Eigenschaften des Trichloressigsäureamylacetats. — 6. Trichlorbuttersäure. — 7. Trichlormilchsäure. — 8. Benzoësäure. — 9. Salicylsäure. — 10. Molekulargrösse der reagierenden Substanzen. — 11. Reaktionsverlauf. — 12. Esterbildung in Benzol und Äther. — 13. Reaktionswärme. — 14. Vergleich mit dem Leitungsvermögen. — 15. Bildung isomerer Ester. — 16. Zusammenfassung.

1. Ältere Beobachtungen.

Wie Menschutkin[1]) bei dem Studium der Esterbildung aus Säuren und tertiären Alkoholen wohl zuerst bemerkte, neigt der gebildete Ester zum Zerfall in freie Säure und ungesättigten Kohlenwasserstoff. So lieferte z. B. Trimethylkarbinol, $(CH_3)_3C(OH)$, merkliche Mengen von Isobutylen, $(CH_3)_2C=CH_2$, der tertiäre Amylalkohol solche von Amylen (Trimethyläthylen), $(CH_3)_2C=CH(CH_3)$. Nähere Untersuchung erfuhr diese Zersetzung des Esters, die dem einfachsten Typus einer Dissociationsgleichung entspricht, erst in neuerer Zeit durch Konowalow[2]), dessen hauptsächlichste Resultate die folgenden waren. Es handelt sich bei der Reaktion zwischen Amylen und einer organischen Säure, z. B.

$$CH_3\ COOH + C_5H_{10} = CH_3COO\,(C_5H_{11})$$

um einen Gleichgewichtszustand, der von der Natur der Säure und der Temperatur im hohen Masse abhängig ist.

Essigsäure z. B. wirkt in kaum merklicher Weise auf Amylen ein, d. h. der Gleichgewichtszustand entspricht einer fast völligen Dissociation des Esters in Kohlenwasserstoff und freie Säure. Was den Reaktionsverlauf anlangt, so wirkt freie Säure in eigentümlicher Weise beschleunigend und zwar sowohl auf die Bildung, wie auf den Zerfall des Esters.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) **20,** 229. 1880.

[2]) Diese Zeitschr. **1,** 63. 1887; **2,** (6) 380. 1888.

Hieraus erklärt es sich denn auch, dass Amylacetat eine ziemlich beständige Flüssigkeit ist, trotzdem sie eigentlich, d. h. wenn Gleichgewichtszustand vorhanden sein soll, fast vollständig in Amylen und Essigsäure zerfallen sein müsste.

Erst durch Zusatz einer Säure und gleichzeitige Erhöhung der Temperatur erhält die Reaktionsgeschwindigkeit einen solchen Betrag, dass man den Zerfall auch thatsächlich beobachtet. Ist der Ester bereits teilweise gespalten, so geht die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit von selbst und zwar häufig in beschleunigtem Tempo weiter, indem die frei gewordene Säure gewissermassen „autokatalytisch“ [1]) wirkt.

Konowalow hat auch versucht das Gesetz der chemischen Massenwirkung auf den von ihm studierten Gleichgewichtszustand anzuwenden, und folgende Formel aufgestellt:

$$\frac{(a-x)\ (1-x)}{x} = \text{konst.}, \qquad (1)$$

darin bedeutet a die Anzahl Moleküle Amylen, die auf 1 Mol. Säure kommen, und x die Menge Ester, die beim Zusammengiessen von 1 Mol. Säure und a Mol. Amylen sich bildet.

Diese Formel Konowalows ist jedoch nicht korrekt, denn in die allgemeine Formel für den Gleichgewichtszustand gehen nicht die Anzahl g-Moleküle Amylen, Säure und gebildeten Esters schlechtweg ein, sondern die in der Volumeinheit vorhandenen (die aktiven Massen). Für die numerische Berechnung müssen daher die in Reaktion gebrachten g-Moleküle der betreffenden Stoffe jedes noch durch das Gesamtvolum V des Reaktionsgemisches dividiert werden, wodurch man erhält

$$\frac{(a-x)\ (1-x)}{x\,.\,V} = K. \qquad (2)$$

Berechnen wir die einzige von Konowalow mitgeteilte Versuchsreihe, welche die Einwirkung der Dichloressigsäure, der am eingehendsten untersuchten Substanz, auf Amylen betrifft, so resultiert folgende Tabelle, in welcher das Volum des Reaktionsgemisches sich berechnet aus

$$V = 90{\cdot}1 + a\,119{\cdot}1,$$

worin 90·1 das Molekularvolum der Dichloressigsäure bei der Versuchstemperatur (100°) und 119·1 dasjenige des Amylens bei 100° eigenen Messungen zufolge ist.

[1]) Ostwald, Verhandl. der kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1890, 189.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen Dichloressigsäure und Amylen bei 100°.
(Versuche von Konowalow.)

a	V	x	K	x ber.$_1$	x ber.$_2$
0·92	200	0·472	0·00251	0·478	0·444
1·19	231	0·512	0·00275	0·538	0·512
1·60	280	0·606	0·00230	0·597	0·605
1·93	320	0·631	0·00238	0·628	0·662
1·97	324	0·627	0·00246	0·630	0·667
2·19	351	0·657	0·00228	0·646	0·698
2·67	408	0·688	0·00220	0·670	0·759

Mittel: 0·00241

Die unter x ber.$_1$ befindlichen Werte sind aus der nach x aufgelösten Gleichung (2)

$$x = \tfrac{1}{2}\left(1 + a + KV - \sqrt{(1 + a + KV)^2 - 4a}\right) \qquad (3)$$

rückwärts berechnet, wobei für K der Mittelwert 0·00241 eingesetzt wurde; sie stimmen mit den direkt beobachteten Zahlen der dritten Kolumne wohl bis auf die Beobachtungsfehler überein. Die in der letzten Kolumne unter ber.$_2$ angeführten Zahlen sind von Konowalow aus der Gleichung (1) berechnet und zeigen deutliche einseitige Abweichungen.

Entsprechend diesem Umstande schwankt bei Berücksichtigung des Volums der Wert von K ziemlich unregelmässig, während die von Konowalow berechnete Konstante von 0·56 bis 0·88 ansteigt. Dass trotz der nicht unerheblichen Schwankungen von K die Werte x ber.$_1$ mit den beobachteten so gut übereinstimmen, erklärt sich daraus, dass eine kleine Änderung von x den Wert von K sehr beträchtlich variieren lässt.

Schon diesen, wie auch den später mitgeteilten eigenen Messungen ist mit Sicherheit zu entnehmen, dass die theoretisch geforderte Formel (2) auch von den Thatsachen besser unterstützt wird als (1).

2. Eigene Messungen; Methode.

Die Mehrzahl unserer eigenen Versuche wurden bei 100°, ähnlich wie von Konowalow angestellt. Gewogene Mengen von Amylen und Säure wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen und anfänglich direkt in siedendem Wasser erhitzt. Da aber hierbei viele Röhrchen nach längerem Erhitzen sprangen, was zu heftigen Explosionen Veranlassung gab, so konstruierten wir einen allseitig geschlossenen, aus Blech gefertigten Ofen, der seitlich mit einer Mariotteschen Flasche und oben

mit einem Luftkühler kommunizierte. In dem Deckel des Ofens waren eine Anzahl röhrenförmiger Kammern eingelassen, die sich bis fast auf den Boden erstreckten und oben eine Öffnung besassen, durch welche die Glasröhren mittelst Haltern eingesenkt werden konnten[1]). Die gleiche Vorrichtung diente zur Erhitzung auf 129°, wobei als Heizflüssigkeit Amylalkohol diente. — Die angewandten Präparate entstammten der Fabrik von Kahlbaum, Berlin. Das Amylen hatte den Siedepunkt 37·25° Bar. 763, die Dichte $D_4^{21} = 0{\cdot}65572$, Lichtbrechung $n_D^{20} = 1{\cdot}3822$. Für die Säuren bot die Richtigkeit des Titers einer gewogenen Menge, wie auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, die Garantie hinreichender Reinheit. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, dass durch blosses Erhitzen der Säuren in Benzol oder Chloroformlösung auf 100° und 129° eine Abnahme des Titers nicht stattfand. Es folgt daraus auch, dass durch blosses Erhitzen weder eine Zersetzung der Säuren, noch ein Verbrauch durch Einwirkung auf das Glas stattfindet. Was letzteren Punkt betrifft, so haben wir noch wiederholt Parallelversuche in gewöhnlichen Glasröhren und solchen aus Kaliglas gemacht, ohne einen Unterschied zu finden. Wir haben deshalb durchgängig gewöhnliches Glas benutzt.

Dichloressigsäure, sowie Trichloressigsäure, Buttersäure und Milchsäure sind ziemlich hygroskopisch und mussten daher getrocknet werden. Wir erreichten dies durch längeres Über- resp. Durchleiten eines durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Luftstroms bei 50—60°.

Die Versuchsanordnung der in Amylen bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslichen Säuren (Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure) war dadurch sehr bequem, dass eine Lösung nach bestimmten Gewichtsverhältnissen hergestellt werden konnte und zu 1 cc derselben, dessen Säuregehalt nach dem Auswägen zu berechnen war, steigende Mengen Amylen zugegeben wurden. Wir benutzen beim Abmessen dieser Flüssigkeiten Kapillarpipetten, mit denen man leicht bis auf 1 ‰ genau arbeiten kann. Bei Benzoësäure, Salicylsäure und Trichlormilchsäure musste für jeden Versuch die Substanz in das Röhrchen eingewogen werden, was natürlich die Versuche umständlicher machte. Über die Länge der Reaktionsdauer, welche notwendig ist, um zum Gleichgewichtszustand zu gelangen, orientierten wir uns durch Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit; sodann wurden bei jeder Versuchsserie Proben in verschiedenen Zeitintervallen titriert, deren über-

[1]) Von J. E. Trevor ist kürzlich in dieser Ztschr. **10**, 321. 1892 eine ähnliche Vorrichtung beschrieben worden.

einstimmende Resultate den Eintritt des Gleichgewichtszustandes bewiesen. Dass es sich wirklich um einen Gleichgewichtszustand handelt, wurde schliesslich dadurch ausser Zweifel gesetzt, dass man denselben Gleichgewichtszustand auch von der anderen Seite, durch partielle Zersetzung des Esters, erreichte. Dies führt man am bequemsten in der Art aus, dass man ein Reaktionsgemisch sich erst bei niedrigerer Temperatur ins Gleichgewicht setzen lässt und dann der höheren Temperatur aussetzt; dann geht nämlich bei niedriger Temperatur die Esterbildung bedeutend weiter, und es findet bei der höheren Temperatur teilweise Dissociation des Esters statt. Als Beispiel eines so von beiden Seiten erreichten Gleichgewichtszustands können wir einen Versuch mit Trichloressigsäure anführen.

Von drei Röhrchen, die gleichmässig mit einer Mischung von 6·80 Mol. Amylen auf 1 Mol. Säure beschickt waren, wurde No. 1 direkt auf 100° erhitzt; es zeigte den Titer 8·62; No. 2 und No. 3 wurden in siedendem Chloroform erhitzt, wonach No. 2 den Titer 4·85 aufwies. No. 3 wurde dann einige Stunden auf 100° erhitzt und ergab übereinstimmend mit No. 1 den Titer 8·60 ccm.

3. Dichloressigsäure ($M = 129$).

Wir haben zunächst noch eine Reihe Versuche mit Dichloressigsäure bei 100° angestellt, um die Gleichgewichtsformel (2) auch für Gemenge mit grösserem Amylenüberschuss zu prüfen. Über den zeitlichen Eintritt des Gleichgewichtszustandes bei 100° orientierten wir uns durch einige Messungen des Reaktionsverlaufs. In diesen, wie den folgenden Tabellen geben wir die Menge Amylen a und gebildeten Esters x in g-Molekülen, die auf 1 g-Mol. in Reaktion gebrachter Säure kommen. Die Zeit t ist stets in Minuten gezählt; V bedeutet das Volumen eines Gemisches von a-Amylen + 1 Säure ausgedrückt in ccm; M bedeutet das Molekulargewicht.

Tabelle 2.

Reaktionsverlauf zwischen Dichloressigsäure und Amylen bei 100°.

1 Mol. Säure + 5·90 Mol. Amylen.

t	10	19	20	42	60	121	233	526	686
x	0·220	0·310	0·320	0·435	0·465	0·562	0·618	0·640	0·653

Tabelle 3.

1 Mol. Säure + 20·94 Mol. Amylen.

t	245	695	946
x	0·460	0·585	0·623

Aus den vorstehenden Zahlen ist zu ersehen, dass die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen für die gebildete Estermenge, welche nach mehrtägigem Erhitzen erhalten wurde, sicher dem Gleichgewichtszustand entsprechen, und dass derselbe in dem weniger verdünnten Gemenge bereits nach 1—2 Stunden eingetreten ist. In den Gemischen mit grösserem Amylenüberschuss geht wie Tab. 2 und 3 zeigt, im Einklang mit den Erfahrungen Konowalows die Reaktion langsamer vor sich, doch immerhin noch so schnell, dass auch bei diesen letztere nach einigen Tagen beendigt sein muss.

Tabelle 4 und 5.

Gleichgewicht zwischen Dichloressigsäure und Amylen bei 100°.

a	V	x gef.	K	x ber.
1·05	215	0·455	0·00331	0·450
1·30	245	0·480	0·00364	0·491
2·61	401	0·615	0·00312	0·595
3·27	479	0·580	0·00407	0·618
4·45	640	0·628	0·00354	0·640
5·70	769	0·629	0·00389	0·658
5·91	794	0·658	0·00344	0·660
7·30	959	0·650	0·00373	0·670
8·03	1046	0·682	0·00328	0·673
8·16	1062	0·669	0·00349	0·674
11·33	1439	0·688	0·00335	0·684
13·80	1734	0·700	0·00324	0·689
15·36	1829	0·703	0·00339	0·697

Die Zahlen x ber. sind mit $K = 0{\cdot}00342$ nach Gleichung (2) erhalten worden. Die Zahlen für K, die wir aus unseren Versuchen berechnen, sind im ganzen höher, als diejenigen, welche sich aus denen Konowalows ergaben. Es mag dies hauptsächlich darin liegen, dass in dem käuflichen Amylen, welches ja kein durchaus einheitlicher Körper ist, eine geringe Verschiedenheit des Präparates vorlag.

4. Trichloressigsäure ($M = 163{\cdot}5$).

Diese Säure haben wir möglichst ausführlich deshalb untersucht, weil ihr schneller Reaktionsverlauf das Arbeiten sehr erleichterte. Wir

haben deshalb auch ausser den mehr zur Orientierung über den Gleichgewichtszustand angestellten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei 100° durch mehrere Versuche die Reaktionsgeschwindigkeit bei 30° im Thermostat gemessen, wovon weiter unten die Rede sein wird. Hier möge zunächst nur die Tabelle über den Reaktionsverlauf eines Gemisches von 9·51 Mol. Trichloressigsäure auf 1 Mol. Amylen bei 100° Platz finden, aus welcher ersichtlich wird, dass in den nachher mitzuteilenden Gleichgewichtsversuchen das Ende der Versuche wirklich erreicht ist.

Tabelle 6.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 100°.

1 Mol. Trichloressigsäure + 9·51 Mol. Amylen.

t	3	6	17	44	220
x	0·553	0·663	0·769	0·831	0·865

Tabelle 7.

Gleichgewicht zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 100°.

Mol.-Vol. der Trichloressigsäure bei 100° = 105·3 (eigene Messung).

a	V	x gef.	K	x ber.
1·82	322	0·700	0·00149	0·749
2·15	361	0·762	0·00120	0·762
4·12	595	0·814	0·00127	0·821
4·48	638	0·820	0·00126	0·826
6·63	894	0·838	0·00125	0·844
6·80	915	0·839	0·00125	0·845
7·13	954	0·855	0·00112	0·846
7·67	1018	0·855	0·00113	0·848
9·12	1190	0·857	0·00116	0·852
9·51	1237	0·863	0·00111	0·853
14·13	1787	0·873	0·00107	0·861

Die Zahlen x ber. wurden mit dem Wert $K = 0{\cdot}001205$ aus Gl. (3) berechnet.

Wie die Betrachtung der Tabelle 7 lehrt, findet innerhalb der Grenzen von etwa 2 bis 10 Moleküle Amylen auf 1 Mol. Säure eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten statt. Insbesondere sehen wir deutlich, wie innerhalb eines gewissen Intervalls die gebildete Menge Ester von der Menge des Amylens so gut wie unabhängig ist (vgl. auch S. 346 vorstehender Abhandlung). Bei grossem Überschuss von Amylen sinkt

jedoch die Konstante K merklich, d. h. die Reaktion geht weiter, als unsere Formel gestattet. Noch deutlicher wird dies bei Versuchen, die wir mit sehr grossem Amylenüberschuss anstellten.

Tabelle 8.

Einwirkung von Trichloressigsäure auf grossen Überschuss von Amylen bei 100°.

a	V	x gef.	K	x ber.
13·59	1709	0·875	0·00106	0·861
23·05	2835	0·885	0·00102	0·862
24·15	2966	0·886	0·00101	0·862
31·10	3813	0·923	0·00110	0·863
52·57	6348	0·963	0·00031	0·868
95·62	11479	1·000	—	0·873

In den letzten Versuchen mit allerdings ausserordentlichem Überschuss von Amylen ist bei 100° der Verbrauch der Säure ein vollständiger, so dass hier die Formel (2) vollständig versagt.

Zu den Versuchen mit Trichloressigsäure ist zu bemerken, dass bei grossem Amylenüberschuss sich regelmässig eine nicht unbedeutende Abscheidung wasserheller Krystallnadeln zeigte, die beim Erkalten der Röhren bald verschwanden. Hierdurch wird die Vermutung nahe gelegt, dass der grössere Verbrauch von Säure hauptsächlich einer Nebenreaktion zugeschrieben werden muss, welche die Erscheinung des Gleichgewichtszustandes trübt. Die nächstliegende Annahme ist dann wohl, dass in dem käuflichen Amylen, welches ja kein einheitlicher Körper ist, ein geringer Prozentsatz eines besonders reagierenden Körpers vorhanden sei, der sich bei grossem Überschuss von Amylen in den Versuchen bemerkbar macht. Wir hofften das Amylen von einem derartigen Körper zu befreien, indem wir es von Trichloressigsäure, welche es einige Tage bei Zimmertemperatur gelöst enthalten hatte, bei möglichst niedriger Temperatur abdestillierten, da bei niedriger Temperatur, wie Versuche zur Gewinnung des Esters zeigten, die Esterbildung sehr weit geht und dabei vielleicht auch die fragliche Beimengung wenigstens teilweise gebunden werden konnte. Obgleich mit so behandeltem Amylen nun auch kein Unterschied in der Esterbildung beobachtet wurde, so wird die Annahme einer fremden, in den Versuchen störenden Beimengung doch durch die später zu besprechenden Siedeerscheinungen des Amylens beim Zusatz der Säuren sehr wahrscheinlich gemacht.

Über den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand sind die in folgender Tabelle verzeichneten Werte geeignet, uns ein Bild zu geben.

Tabelle 9.

t	a	x	$1-x$
31·2°	0·437	0·328	0·672
31·2	0·996	0·732	0·268
31·2	1·367	0·861	0·139
31·2	4·12	ca. 0·94	ca. 0·06
31·2	7·66	ca. 0·95	ca. 0·05
61·5	3·50	0·885	0·115
107·6	6·80	0·818	0·182
129	7·67	0·751	0·249
129	13·59	0·785	0·215
129	52·57	0·864	0·136

Diese Versuche zeigen übereinstimmend, dass mit steigender Temperatur die Dissociation des Esters zunimmt.

5. Darstellung und Eigenschaften des Trichloressigsäure-Amylesters.

Die Gewinnung des Trichloressigsäure-Amylesters gelingt auf demselben Wege, auf dem Konowalow den Ester der Dichloressigsäure erhielt, indem man aus dem Reaktionsgemisch von Säure, Amylen und Ester zunächst die Säure möglichst schnell und vollständig durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser entfernt, und von der getrockneten Mischung von Amylen und Ester das Amylen bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert. Die vielfach dem Chemiker entgegentretende Notwendigkeit, in ähnlicher Weise leicht zersetzliche Substanzen isolieren zu müssen, rechtfertigt wohl, bei dieser Gelegenheit die theoretische Begründung der Arbeitsmethode noch mit wenigen Worten hervorzuheben.

Die Tabelle No. 9 der Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass mit steigender Temperatur die Dissociation des Esters zunimmt, aber auch schon bei niedriger Temperatur, selbst bei bedeutendem Überschuss von Amylen, eine nicht unbedeutende Menge Säure unverbunden bleibt.

Man erhält also die grösste Ausbeute, wenn man das Reaktionsgemisch bei niederer Temperatur (natürlich hinreichend lange) stehen lässt und dann die Trennung vornimmt. Dies Beispiel lehrt ferner, dass die Beständigkeit der chemischen Verbindungen, insbesondere der Mehrzahl organischer Stoffe, in der Langsamkeit ihrer Zersetzung besteht, und relative Reinheit mehr oder weniger nur beschränkte Zeit nach der Herstellung erhalten bleiben kann. Eben die Langsamkeit der Zersetzung gestattet, nachdem die Säure entfernt ist, das Amylen von dem Ester abzudestillieren, während bei Gegenwart der Säure der durch

den Weggang des Amylenüberschusses bedingte Gleichgewichtszustand infolge der katalytischen Wirkung der freien Säure durch Zerfall des Esters so schnell eintritt, dass bei fortgesetzter Destillation nach und nach die gesamte Estermenge zerfallen würde.

Der Trichloressigsäureamylester ist eine wasserhelle Flüssigkeit von scharfem charakteristischem Geruch. Wir bestimmten Dichte und Brechungsvermögen:

$$D_{4^0}^{20.4} = 1{\cdot}202$$
$$n_D^{20.4} = 1{\cdot}44758;$$

es berechnet sich hieraus die Molekularrefraktion:

$$M\text{-}R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 51{\cdot}96.$$

Die Summe der Atomrefraktionen nach Brühl unter Benutzung der Zahlen Conradys[1]) giebt entsprechend der Formel $C\,Cl_3\,COOC_5\,H_{11}$:

$7\,C$ =	17·507
$3\,Cl$ =	18·000
$11\,H$ =	11·561
Äther-O =	1·683
Karbonyl-O =	2·287
Summa:	51·04

Der Ester lässt sich auch unter stark vermindertem Druck nicht destillieren, denn er zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 200° rasch und selbst schon bei 100° in einigen Stunden. Bei Abwesenheit freier Säure ist der Ester bei gewöhnlicher Zimmertemperatur recht beständig, doch auch hier tritt mit der Zeit Zersetzung ein, so dass unser Präparat nach einigen Monaten vollständig sauer reagierte.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Äther (nach Beckmanns Methode) ergab in diesem Lösungsmittel die einfache Molekulargrösse 233·5.

Tabelle 10.

Temperatur $t = 22{\cdot}5$, Bar. 755.

m	t	M
3·55	0·320	202
10·1	0·910	232

Hierbei ist zur Berechnung von

$$M = \frac{E \,.\, t}{m}$$

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 226. 1889.

E (die molekulare Siedepunktserhöhung von 100 g Äthyläthers) nach Beckmann zu 21·1 eingesetzt. Zu der Bestimmung ist noch zu bemerken, dass nach Beendigung des Versuchs keine freie Säure nachzuweisen war, also eine Zersetzung während des Versuchs nicht stattgefunden hatte.

Die eingangs schon erwähnte Beobachtung Menschutkins, wonach bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole die den Alkoholen entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen, dürfte bei passender Wahl der Säure wohl zu einer vorteilhaften Darstellungsweise jener Kohlenwasserstoffe dienen. Offenbar wird es sich dabei darum handeln, eine Säure zu verwenden, die einerseits den Alkohol (unter Abspaltung von Wasser) möglichst rasch esterifiziert, andrerseits die Zersetzung des gebildeten Esters in starkem Masse katalytisch beschleunigt. Als wir daher Amylalkohol am Rückflusskühler mit Trichloressigsäure kochten, konnten wir deutlich die Bildung von Amylen durch den Geruch erkennen. Die Phasen dieser Reaktion dürften durch Kombination der wohlbekannten Untersuchungen von Berthellot und Péan de Lt. Gilles mit den unsrigen klargestellt sein[1]).

6. Trichlorbuttersäure ($M = 191·5$).

Auch Trichlorbuttersäure reagiert mit Amylen so schnell, dass nach 12—24stündigem Erhitzen der Gleichgewichtszustand auch bei grösserem Amylenüberschuss erreicht wird.

Tabelle 11.

Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemisches von 1 Mol. Trichlorbuttersäure und 5·05 Mol. Amylen.

t	6	27	57	92
x	0·277	0·500	0·553	0·570

Tabelle 12.

Gleichgewicht zwischen Trichlorbuttersäure und Amylen bei 100°

a	V	x	K	x ber.
0·764	198	0.391	0·00315	0·372
1·22	247	0·483	0·00320	0·475
3·00	435	0·606	0·00357	0·620
5·06	654	0·681	0·00314	0·666
7·28	889	0·695	0·00325	0·690
8·24	991	0·692	0·00340	0·694
11·55	1342	0·707	0·00333	0·710

[1]) Die bekannte Methode zur Darstellung von Äthylen aus Alkohol und Schwefelsäure dürfte ähnlich aufzufassen sein, wenn auch die zweibasische Natur dieser Säure Komplikationen erzeugt.

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung ($K = 0{\cdot}00533$ gesetzt) und Versuch ist ausgezeichnet. Auch Trichlorbuttersäure erlitt in sehr grossem Amylenüberschuss eine weitergehende Esterifizierung, als die Reaktionsgleichung erwarten lässt:

$$a = 43{\cdot}3 \qquad x = 0{\cdot}956 \text{ (anstatt } 0{\cdot}72).$$

Das Molekularvolumen der Trichlorbuttersäure ist zu 117 angenommen, einer Dichtebestimmung zufolge, die an einer konzentrierten Amylenlösung bei Zimmertemperatur angestellt wurde; für das Molekularvolumen des Amylens ist deshalb natürlich das derselben Temperatur entsprechende (106) angenommen. Um mit den früheren streng vergleichbare Werte von K zu erhalten, müssten die Werte von V mit etwa 1·16 multipliziert werden.

7. Trichlormilchsäure ($M = 193{\cdot}5$).

Trichlormilchsäure ist bei Zimmertemperatur in Amylen nicht sehr löslich, bei 100° werden aber reichliche Mengen aufgenommen. Die nachstehend in Tab. 13 mitgeteilten Zahlen rechtfertigen die Annahme, dass bei den Versuchen nach einigen Tagen der Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Tabelle 13.

a	V	Reaktionsdauer in Tagen	x gef.	K	x ber.
3·13	511	4	0·622	0·00298	0·648
3·52	557	8	0·623	0·00310	0·660
3·60	567	10	0·623	0·00345	0·663
13·80	1781	2	0·752	0·00240	0·745
18·00	2282	4	0·785	0·00206	0·741
20·70	2603	6	0·797	0·00194	0·744

Die Werte x ber. sind mit $K = 0{\cdot}00265$ berechnet. Als Molekularvolum der Trichlormilchsäure ist zur Berechnung von V der näherungsweise berechnete Wert 138 benutzt. Die mit Trichlormilchsäure erhaltenen Werte von K erfüllen die Forderung der Konstanz weniger, als diejenigen der früheren Säuren. Es mag dies daher kommen, dass die Eigenschaft der Milchsäure als Oxysäure eine gewisse Komplikation der Verhältnisse herbeiführt.

8. Benzoësäure ($M = 122$).

Benzoësäure löst sich bei 100° in Amylen etwa von der Konzentration an 1 Mol. Säure auf 6 Mol. Amylen, doch geht in den konzentrierten Gemischen die Lösung nur sehr langsam vor sich, so dass erst

nach mehreren Tagen ein homogenes Reaktionsgemisch vorhanden war. Tabelle 14 enthält drei Versuchsserien von je unter sich möglichst ähnlichen Konzentrationen, aber von verschiedener Reaktionsdauer, deren Ergebnis ein Urteil über das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes resp. über den Fortgang der Reaktion geben sollte.

Tabelle 14.

Versuche über den Gleichgewichtszustand zwischen Benzoësäure und Amylen.

a	Reaktionsdauer in Tagen	x
7·276	3·9	0·026
6·55	6	0·034
7·63	15	0·061
7·36	23	0·06
17·75	3	0·162
14·06	12	0·155
20·90	0·4	0·057
19·30	0·75	0·071
21·09	1·1	0·080
54·50	3·0	0·108
21·76	4	0·216
22·20	6	0·239

Die geringe Abnahme des Säuretiters in den vier ersten konzentriertesten Reaktionsgemischen ist mit Rücksicht auf die Zeitdauer der Versuche so unregelmässig (gerade bei der längsten Erhitzungsdauer am geringsten), dass wir geneigt sind, dieselbe störenden Nebenumständen zuzuschreiben. In den verdünnten Lösungen ist dagegen nach mehrtägigem Erhitzen bei einem Verbrauch von bis zu 23·9 % der Säure eine deutliche Reaktion eingetreten. Man kann die Versuchsergebnisse daher wohl dahin deuten, dass bei der schwachen Benzoësäure eine deutlich erkennbare Reaktion erst bei solchem Amylenüberschuss, d. h. bei solcher Verdünnung der Säure stattfindet, bei der in den Versuchen mit den stärkeren Säuren sich schon anormale Gleichgewichtszustände zeigten, wenn dieser Ausdruck gestattet ist.

9. Salicylsäure ($M = 138$).

Salicylsäure ist bei 100° in Amylen noch weniger löslich, als Benzoësäure; die untere Grenze des Amylenzusatzes auf 1 Molekül Säure, welche im Verlauf des Versuchs noch ein homogenes Reaktionsgemisch giebt, dürfte etwa 12 Moleküle sein.

Tabelle 15.

Versuche über den Gleichgewichtszustand zwischen Salicylsäure und Amylen.

a	Reaktionsdauer in Tagen	x
11·26	48	0·173
12·05	68	0·264
14·06	12	0·155
16·66	33	0·161
17·70	39	0·172
17·75	3	0·162
18·68	77	0·252
19·03	24	0·186
19·80	31	0·225
21·24	68	0·311
21·55	8	0·129
21·76	4	0·216
22·10	27	0·156
22·20	6	0·239
96·00	0·7	0·230
100·00	0·8	0·198
198·00	0·7	0·227
192·70	0·85	0·210

Bei 129° löst sich 1 Molekül Salicylsäure, wenn auch langsam, schon in etwa 3 Molekül Amylen, und man erhält nach eintägigem Erhitzen ein homogenes Reaktionsgemisch. Da bei höherer Temperatur einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend gesteigert wird, andererseits der Werth x des zu erreichenden Gleichgewichtszustandes herabgedrückt wird, so war eher Aussicht vorhanden, den Gleichgewichtszustand bei 129° zu erreichen. Diese Hoffnung erfüllte sich jedoch nicht: die Unregelmässigkeit der früheren und der folgenden Resultate deutet auf störende Zersetzungen.

Tabelle 16.

Versuche über den Gleichgewichtszustand von Salicylsäure und Amylen bei 129°.

a	Reaktionsdauer in Tagen	x
3·67	1	0·150
3·45	3	0·155
3·07	6	0·192
3·20	6	0·189
3·16	9	0·226
3·75	4	0·175
4·40	3	0·198
6·57	3	0·240

10. Molekulargrösse der reagierenden Substanzen.

Wenn man zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes oder des Reaktionsverlaufes eines chemischen Systems in die Guldberg-Waagesche Gleichung die aus den chemischen Formeln berechneten Grammmoleküle der Substanzen als aktive Massen einsetzt, so wird damit stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass die betreffenden Körper sich auch wirklich in dem von den Formeln verlangten Molekularzustand befinden. Dieser Umstand erfordert bei der Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung sorgfältige Beachtung. Denn sind von den reagierenden Substanzen einige gänzlich oder zum Teil als komplexe Moleküle vorhanden, so ist die aktive Masse dieser Stoffe und damit meist das Mengenverhältnis der aktiven Masse der reagierenden Körper verändert. Aus diesem Grunde erschien es angezeigt, den Molekularzustand der reagierenden Stoffe in Amylen näher zu untersuchen. Die Molekulargewichtsbestimmung des Trichloressigsäure-Amylesters, sowie der Benzoësäure in siedendem Amylen konnten wir nach Beckmann's Methode leicht und sicher ausführen, indem wir uns des Beckmannschen Siedeapparates[1]) neuerer Konstruktion bedienten.

Um die molekulare Siedepunktserhöhung des Amylens zu bestimmen, wurden zunächst einige Versuche mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht (Naphtalin $M = 128$) angestellt. Bei diesen, wie bei den folgenden Versuchen wurde das Siedegefäss stets mit 20 ccm = 12·8 g Amylen beschickt. Zwei voneinander unabhängige Versuchsreihen ergaben folgende Daten:

Tabelle 17.

Siedepunktserhöhung des Amylens durch Naphtalin.

g	t	$\frac{t}{g}$
	I.	
0·0700	0·083	1·186
0·3622	0·426	1·176
0·6090	0·718	1·179
	II.	
0·102	0·117	1·19
0·239	0·272	1·14
	Mittel:	1·18

Zur Berechnung des Molekulargewichtes M einer Substanz haben wir somit (wenn die Beobachtung sich auf 12·8 g Amylen bezieht)

[1]) Diese Zeitschr. 8, 223. 1891.

$$M = 1{\cdot}18 \times 128 \cdot \frac{g}{t} = 151 \cdot \frac{g}{t},$$

und die molekulare Siedepunktserhöhung E des Amylens (für 100 g) beträgt

$$E = 151 \cdot \frac{12{\cdot}8}{100} = 19{\cdot}5.$$

Aus der molekularen Siedepunktserhöhung E eines Stoffes kann man bekanntlich seine Verdampfungswärme berechnen, da

$$E = \frac{0{\cdot}02\ T^2}{W},$$

wo W die Verdampfungswärme, T die absolute Siedetemperatur bedeutet.

Für 1 g Amylen berechnet sich hiernach aus unserer Bestimmung von E die Verdampfungswärme zu:

$$W = \frac{0{\cdot}02\ (309)^2}{19{\cdot}5} = 98{\cdot}7 \text{ cal.}$$

Berthelot[1]) findet in zwei übereinstimmenden Versuchen für 70 g die Verdampfungswärme bei 12·5° zu 5250, woraus sich für 1 g berechnet 75 cal. Diese grosse Differenz veranlasste uns zu einer, wenn auch nur angenäherten Bestimmung der Verdampfungswärme des Amylens, wobei wir die Abkühlung massen, welche die Verdampfung einer bestimmten Menge Substanz in einem Wasserkalorimeter[2]) hervorrief. Zur Aufnahme der Substanz diente ein dünnwandiges, kugeliges Glasgefäss, wie es leicht aus einer Glasröhre zu blasen ist. An dasselbe schliesst durch eine Gummiverbindung ein circa 20 cm langes, dünnes Bleirohr, welches in mehrfacher Windung um das Glasgefäss geführt ist und andererseits mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Taucht man das Glasgefäss mit dem Bleirohr möglichst vollständig in das Wasser des Kalorimeters ein, so nimmt der Dampf auf dem langen Wege durch das Bleirohr die Temperatur der Umgebung vollständig an. Durch Evakuieren wird die Verdampfung so beschleunigt, dass der Versuch in wenigen Minuten beendet ist. Die Temperaturerniedrigung des Kalorimeterwassers wurde mit einem Beckmann'schen Thermometer gemessen, die Korrektion für den Wärmeaustausch mit der Umgebung in bekannter Weise aus dem Gang der Temperaturänderung während 10 Minuten vor und nach der Verdampfung ermittelt.

[1]) Compt. rend. **82**, 122. 1876.

[2]) Dessen Beschreibung siehe Leitf. der prakt. Physik von F. Kohlrausch, 7. Aufl. S. 119.

Wir fanden bei 17·°6 in zwei Versuchen einmal 94·24 und das andere Mal 92·04 cal. für die Verdampfungswärme von 1 g Amylen; eine nach derselben Methode ausgeführte Bestimmung der Verdampfungswärme des Äthyläthers ergab bei der gleichen Temperatur 89.85, während sie nach Regnault 92·5 beträgt. Aus der Troutonschen Regel würde sich nach R. Schiff[1]) aus der Gleichung $\frac{Mr}{T} = 20$ die Verdampfungswärme r des Amylens beim Siedepunkte zu 88 berechnen. Die ältere Bestimmung Berthelot's dürfte daher nicht ins Gewicht fallen.

Tabelle 18.

Siedepunktserhöhung von 12·8 g Amylen durch Trichloressigsäureamylester.

g	t	M
0·158	0·097	246·0
0·628	0·041	230·7
1·740	1·149	228·7
2·670	1·726	233·6

Durch diese Bestimmungen wird die einfache Molekulargrösse des Esters 233·5 auch in Amylen erwiesen (S. 361).

Tabelle 19.

Siedepunktserhöhung von 12·8 g Amylen durch Benzoësäure.

g	t	M
0·0808	0·044	249·0
0·4170	0·240	262·4
0·6050	0·368	247·2

Das normale Molekulargewicht der Benzoësäure beträgt 122, es ist also Benzoësäure, in Amylen gelöst, als Doppelmolekül vorhanden.

Der Versuch, die Molekulargrösse der Dichlor- und Trichloressigsäure durch die Siedepunktserhöhung des Amylens zu bestimmen, ergab so unregelmässige Resultate, dass die Anwendbarkeit der Methode hier fraglich erscheint.

Tabelle 20.

Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung der Dichloressigsäure im siedenden Amylen.

Angewandte Menge des Amylens 12·8 g.

g	t	$\frac{t}{g}$	M
0·150	0·058	0·0039	390
0·382	0·125	0·0033	460
0·9025	0·265	0·0029	520

[1]) Lieb. Ann. **234**, 338. 1886.

Tabelle 21.

Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung der Trichloressigsäure im siedenden Amylen.

Angewandte Menge des Amylens 12·8 g.

g	t	$\frac{t}{g}$	M
0·184	0·150	0·815	185
0·500	0·315	0·63	239
0·965	0·525	0·54	279

Da weiter unten auf anderem Wege das Resultat gewonnen wurde, dass Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure, in Amylen gelöst, die einfache Molekulargrösse besitzen, so liegt es nahe, die zu geringe und gleichzeitig sehr unregelmässige Siedepunktserhöhung des Amylens durch diese Säuren dahin zu deuten, dass in dem Amylen flüchtigere Stoffe enthalten sind, welche die Dampfspannung des Amylens erhöhen und beim Zusatz starker Säuren durch diese teilweise gebunden werden, so dass hierdurch die Siedepunktserhöhung zu niedrig ausfällt.

Da die Frage nach der Molekulargrösse der Säuren in Amylen von entscheidender Wichtigkeit für die Deutung der Versuchsresultate ist, so haben wir auf einem zweiten Wege diese Frage zu lösen gesucht, indem wir uns der Verteilungsgesetze bedienten, die einer von uns[1]) vor einiger Zeit abgeleitet hat. Wässerige Lösungen von Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure wurden mit Amylen einige Zeit geschüttelt und durch Titration das Konzentrationsverhältnis bestimmt, nach welchem die beiden Säuren sich verteilen. Kennt man den Molekularzustand in einem der beiden Lösungsmittel, so liefert der Satz, wonach jede Molekülgattung einen von der Konzentration unabhängigen Teilungskoëfficienten besitzt, ein sehr sicheres Mittel zur Ermittelung des Molekularzustandes im anderen Lösungsmittel. Da jedoch der Molekularzustand der stark elektrolytisch dissociierten Säuren in konzentrierten wässerigen Lösungen — und solche mussten wir anwenden, um genügend hohe Konzentrationen im Amylen zu bekommen — nicht genau bekannt ist, so führten wir eine zweite Versuchsreihe aus, bei welcher anstatt Amylen Benzol als Lösungsmittel verwandt wurde. Ganz unabhängig davon, welches der Molekularzustand der Säuren in wässeriger Lösung ist, kann man behaupten, dass eine Amylen- und eine Benzollösung, die mit derselben wässerigen Lösung sich im Gleichgewicht befindet, auch miteinander im Gleichgewichte sein würden, wenn man die beiden

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. 8, 110. 1891.

Lösungen miteinander in Berührung brächte, jedoch unter Einschaltung einer Wand, welche für die Säure permeabel ist, nicht aber für die beiden Lösungsmittel.

Tab. 22 und 23 enthalten die Versuchsresultate; unter W befindet sich die Konzentration der wässerigen Lösung, unter A diejenige der Amylenlösung, unter B schliesslich diejenige der Benzollösung. Die Konzentrationen sind ausgedrückt in g-Mol. Säure pro Liter (sog. Normalgehalt). Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die Lösungen in kleinen Glascylindern geschüttelt wurden, und zwischendurch sich im Wasserbad zur Annahme einer konstanten Temperatur von 22° befanden, wonach beiden Schichten Proben zur Titration mittelst einer Kapillarpipette entnommen wurden.

Tabelle 22.

Verteilung von Trichloressigsäure zwischen Wasser und Amylen bez. Benzol bei 22°.

W	A	B	$\frac{A}{\sqrt{B}}$	$\frac{A}{B}$
0·329	0·0206	0·0148	0·170	1·40
0·567	0·0490	0·0374	0·253	1·31
0·929	0·1070	0·1038	0·322	1·03
1·058	0·1425	0·1540	0·363	0·915
1·310	0·1840	0·2350	0·379	0·778
1·580	0·2420	0·3680	0·399	0·657

Tabelle 23.

Verteilung von Trichlorbuttersäure zwischen Wasser und Amylen bez. Benzol bei 22°.

W	A	B	$\frac{A}{\sqrt{B}}$	$\frac{A}{B}$
0·0916	0·0484	0·0645	0·190	0·750
0·1225	0·0877	0·1225	0·250	0·716
0·2320	0·2064	0·6516	0·256	0·317
0·2610	0·2580	1·0130	0·256	0·256

Die in Benzol gelösten Säuren sind bimolekular, wenigstens bei grösserer Konzentration, wie aus den weiter unten (s. Abschnitt 12) mitgeteilten Versuchen hervorgehen wird. Nun ergiebt sich, wie die Zahlen der letzten Kolumne lehren, dass gerade bei höheren Konzentrationen der Quotient $\frac{A}{\sqrt{B}}$ einigermassen konstant ist; die Anzahl der normalen Moleküle im Benzol ist nun aber nach den Dissociationsge-

setzen der Quadratwurzel der Konzentration proportional. Sind die Säuren in Amylen also in Gestalt der Normalmoleküle gelöst, so muss nach dem Verteilungsgesetze die Gesamtkonzentration der Säuren in Amylen der Konzentration der normalen Mol. in Benzol proportional sein, also proportional der Quadratwurzel der vorhandenen Doppelmoleküle. Diese Forderung findet sich thatsächlich annähernd erfüllt, wie die Zahlen der vierten Kolumne beweisen. Somit deuten diese Versuche unzweifelhaft darauf hin, dass die starken Säuren in Amylen normale Molekulargrösse besitzen.

Das Resultat kam uns einigermassen überraschend, weil es darauf hindeutet, dass dem Amylen eine grössere „dissociierende Kraft" zukommt, als dem Benzol; es würde hiernach das Amylen, welches die Doppelmoleküle starker Säuren spaltet, nicht aber diejenige schwacher Säuren, gewissermassen einen Übergang bilden zwischen Benzol, Chloroform u. s. w., die weder die starken noch die schwachen Säuren zu spalten vermögen, zu den Alkoholen, Äthern, Estern, Ketonen u. s. w., die alle Säuren in die normalen Moleküle aufzulösen vermögen. Leider müssen wir den obigen Resultaten die Bemerkung beifügen, dass auch bei den Verteilungsversuchen der Säuren zwischen Wasser und Amylen sich grössere Unregelmässigkeiten zeigten, und dass sich insbesondere bei konzentrierter Lösung der Gleichgewichtszustand auffallend träge herstellt. Demzufolge können wir den hier erhaltenen Zahlen keine grosse Genauigkeit beimessen. Immerhin dürften sie zur Entscheidung der Frage ausreichend sein; denn wenn die Säuren in Amylen sich im gleichen Molekularzustand befänden, wie im Benzol, so müssten A und B einander proportional sein, was jedoch nicht entfernt der Fall ist, wie die Zahlen der letzten Kolumne beweisen. Übrigens ist auch das Sinken der Werte $\frac{A}{\sqrt{B}}$ mit abnehmender Konzentration vollkommen im Sinne der Theorie, weil bei niederer Konzentration die Doppelmoleküle im Benzol in erheblichem Masse sich zu spalten beginnen.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen rechtfertigen somit vollkommen die Anwendung der Gl. (2) bei den starken Säuren.

11. Reaktionsverlauf.

Bezeichnen a die Anzahl Mol. Amylen, b diejenige der Säure, so liefert die Guldberg-Waagesche Theorie für den Reaktionsverlauf die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{v}\frac{dx}{dt} = \frac{k\,(a-x)\;b-x)}{v^2} - \frac{k'x}{v}$$

oder

$$\frac{dx}{(a-x)\;(b-x) - \frac{k'}{k}\,vx} = \frac{k}{v}\,dt.$$

Bezeichnen ξ_1 und ξ_2 die Wurzeln der Gleichung

$$(a-x)\;(b-x) - \frac{k'}{k}\,vx = 0,$$

so erhalten wir als Integral

$$\frac{1}{\xi_2-\xi_1}\ln\frac{\xi_1-x}{\xi_2-x} = \frac{k}{v}t + C,$$

und indem wir die Grenzen für $t=0$ auch $x=0$ einsetzen:

$$t_n = \frac{v}{k}\cdot\frac{1}{\xi_1-\xi_2}\log\left\{\frac{(x-\xi_1}{(x-\xi_2}\cdot\frac{\xi_2}{\xi_1}\right\}.$$

Von ξ_1 und ξ_2 ist eines identisch mit der im Gleichgewichtszustande gefundenen Menge Esters x, beide Grössen stehen in der Bezeichnung

$$\xi_1\cdot\xi_2 = ab.$$

Für welches ξ in obige Gleichung das x des Gleichgewichtszustands eingesetzt wird, ist durchaus gleichgültig, da das Produkt

$$\frac{1}{\xi_1-\xi_2}\log\frac{(x-\xi_1)}{(x-\xi_2)}\frac{\xi_2}{\xi_1}$$

durch Vertauschung von ξ_1 und ξ_2 ungeändert bleibt.

Zur Prüfung der Formel haben wir also die Beziehung:

$$\frac{1}{t}\cdot\log\frac{x-\xi_1}{x-\xi_2}\cdot\frac{\xi_2}{\xi_1} = \text{konst.} \qquad (4)$$

Die beiden folgenden Tabellen, von denen sich eine auf Dichloressigsäure, die andere auf Trichloressigsäure bezieht, deren Daten bei 100° gewonnen sind, enthalten die Resultate der Berechnung.

Tabelle 24.

Reaktionsverlauf zwischen Dichloressigsäure und Amylen bei 100°. Auf 1 Mol. Säure 5·9 Mol. Amylen. Gleichgewichtszustand $x=\xi_2=0{\cdot}653$. $\xi_1=9{\cdot}035$.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{x-\xi_1}{x-\xi_2}\cdot\frac{\xi_2}{\xi_1}$
10	0·22	0·01780
19	0·31	0·01393
20	0·32	0·01385
42	0·435	0·01084
60	0·464	0·00860
121	0·562	0·00676
233	0·618	0·00618

Tabelle 25.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 100°.

Auf 1 Mol. Säure 9·51 Mol. Amylen.

Gleichgewichtszustand $x = \xi_2 = 0{\cdot}86$,

$\xi_1 = 11{\cdot}06$.

t	x	$\frac{1}{t} \log \frac{x-\xi_1}{x-\xi_2} \cdot \frac{\xi_2}{\xi_1}$
3	0·553	0·1418
6	0·663	0·1022
17	0·769	0·0679
44	0·830	0·0323

Wenn auch die Anfangszeiten um einige Minuten unsicher sind, so kann diese geringfügige Unsicherheit das Resultat nicht beeinflussen, dass der Geschwindigkeitskoëffizient stark abnimmt, d. h. dass die Reaktion sich viel schneller verlangsamt als der Abnahme der aktiven Massen entspricht. Der Grund hiervon ist leicht einzusehen. Wie bereits aus den Untersuchungen Konowalows hervorgeht, wirkt Gegenwart der Säure im hohen Masse katalytisch beschleunigend sowohl auf die Bildung, wie auf den Zerfall des Esters. Es bot sich also die Aufgabe dar, das Gesetz dieses katalytischen Einflusses zu ergründen. Nachdem vieles Probieren nicht zum Ziele geführt hatte, wurde schliesslich folgender Weg eingeschlagen.

Operiert man mit einigermassen verdünnter Lösung von Amylen und bei niederer Temperatur, so kann man einerseits die aktive Masse des Amylens konstant annehmen, andererseits kann man die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein setzen, weil hier die Reaktion so gut wie zu Ende vor sich geht. Die Reaktionsgleichung nimmt dann also die sehr vereinfachte Form an:

$$\frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = K\,\frac{1-x}{V}\,F\left(\frac{1-x}{V}\right),$$

worin $F\left(\frac{1-x}{V}\right)$ dem katalytischen Einfluss der Säure Rechnung trägt. Wir setzten nun der Reihe nach diese Funktion

$$\frac{1-x}{V},\quad \left(\frac{1-x}{V}\right)^2,\quad \left(\frac{1-x}{V}\right)^3,$$

d. h. wir machen die Annahme, dass die Säure proportional ihrer Konzentration oder dem Quadrat oder der dritten Potenz der Konzentration proportional katalytisch wirkt. Entsprechend diesen drei Annahmen erhält man die drei Ausdrücke:

$$\left(\frac{1}{1-x}-1\right)V, \quad \left(\frac{1}{(1-x)^2}-1\right)V^2, \quad \left(\frac{1}{(1-x)^3}-1\right)V^3$$

als Reaktionskoëffizienten. Bei der gleichen Lösung bleibt natürlich V konstant, und es sind demgemäss die drei Ausdrücke

$$\left(\frac{1}{1-x}-1\right)\frac{1}{t}; \quad \left(\frac{1}{(1-x)^2}-1\right)\frac{1}{t}; \quad \left(\frac{1}{(1-x)^3}-1\right)\frac{1}{t}$$

auf ihre Konstanz zu prüfen, was in den folgenden Tabellen geschehen ist.

In denselben sind unter I, II und III die Ausdrücke;

$$\left[\frac{1}{1-x}-\frac{1}{1-x_0}\right]\frac{1}{t-t_0}, \quad \left[\frac{1}{(1-x)^2}-\frac{1}{(1-x_0)^2}\right]\frac{1}{t-t_0},$$

$$\left[\frac{1}{(1-x)^3}-\frac{1}{(1-x_0)^3}\right]\frac{1}{t-t_0}$$

berechnet, um die Unsicherheit der Anfangszeit zu eliminieren; denn wenn z. B.

$$t \times \text{konst.} = \frac{1}{1-x}$$

ist, so muss auch

$$\left(\frac{1}{1-x}-\frac{1}{1-x_0}\right)\frac{1}{t-t_0} = \text{konst.}$$

sein, worin x_0 und t_0 zwei zusammengehörige Werte bedeuten.

Tabelle 26.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 28·7°.

1 Mol. Säure + 6·8 Mol. Amylen. Molekularvolum der Mischung = 915.

t	x	I.	II.	III.
0	0·070	—	—	—
11	0·198	0·0156	0·036	0·066
17	0·254	0·0156	0·037	0·070
42	0·390	0·0134	0·036	0·076
94	0·522	0·0109	0·035	0·086
261	0·655	0·0070	0·028	0·090

Tabelle 27.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 28·7°.

1 Mol. Säure + 15·75 Mol. Amylen. Molekularvolum der Mischung = 1986

t	x	I.	II.	III.
0	0·037	—	—	—
15·5	0·089	0·0039	0·0083	0·013
44	0·180	0·0041	0·0093	0·016
76·5	0·224	0·0033	0·0076	0·013
188	0·378	0·0030	0·0080	0·016
261	0·403	0·0024	0·0065	0·014

Betrachten wir Tab. 26, so sieht man deutlich, dass nur die unter II verzeichneten Zahlen annähernd konstant bleiben, während die unter I verzeichneten eine starke Abnahme, die unter III verzeichneten eine ebenfalls unzweifelhaft steigende Tendenz aufweisen, und dasselbe gilt, wenn auch nicht ganz so ausgesprochen, von Tab. 27. Wenn die letzten Werte der Kolumne II deutlich abnehmen, so erklärt sich dies sehr einfach daraus, dass die beiden Voraussetzungen, wonach 1. die aktive Masse des Amylens während der Reaktion konstant bleiben, 2. die Reaktion bis zum völligen Aufbruch der Säure vor sich gehen soll, beide nicht streng erfüllt sind, und dass sich dies um so fühlbarer machen muss, je weiter die Esterbildung fortschreitet.

Noch zwingender spricht für die Wahl des Ausdrucks II folgende Bemerkung. Nach S. 374 ist die Bedeutung von I bis III

$$\frac{K}{V}, \quad \frac{K}{V^2}, \quad \frac{K}{V^3},$$

d. h. die Ausdrücke I bis III müssen mit der ersten bis dritten Potenz des Volumens des Reaktionsgemisches umgekehrt proportional sein. Nun beträgt das des ersten 915·0, das des zweiten 1986 und ihr Verhältnis 2·16; ferner ist das Verhältnis der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten, berechnet nach

I.	II.	III.
3·9	4·1	4·8

während es sein sollte, im Falle

I.	II.	III.
$(2{\cdot}16)^1 = 2{\cdot}16$	$(2{\cdot}16)^2 = 4{\cdot}56$	$(2{\cdot}16)^3 = 9{\cdot}85$.

Nur bei II wiederum sind die untereinander stehenden Zahlen wenigstens annähernd gleich. Ein ähnliches Ergebnis liefert folgende Beobachtungsreihe:

Tabelle 28.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 31·2°.
1 Mol. Säure = 4·124 Mol. Amylen. Molekularvolum der Mischung = 595·6.

t	x	I.	II.	III.
0	0·290	—	—	—
9	0·434	0·040	0·127	0·30

Tabelle 29.

Reaktionsverlauf zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 31·2°.
1 Mol. Säure = 7·663 Mol. Amylen. Molekularvolum der Mischung = 1018.

t	x	I.	II.	III.
0	0·086	—	—	—
13	0·238	0·017	0·041	0·073

Das Verhältnis der Geschwindigkeit ist

I.	II.	III.
2·3	3·1	4·1

und das der Volumina (595·6 und 1018), erhoben auf die erste bis dritte Potenz,

I,	II.	III.
1·7	2·9	4·9

Es ist somit bei diesen Versuchen die wirklich beobachtete Abnahme der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Amylen mit der Verdünnung nur durch die Annahme zu erklären, dass die Säure proportional dem Quadrat ihrer Konzentration, unmöglich dadurch, dass sie der ersten oder der dritten Potenz (und natürlich noch viel weniger durch weiter entfernte Annahmen) proportional katalytisch wirkt.

Dies Resultat betrifft zunächst natürlich nur die Bildung des Esters; ob auch für den Zerfall des Esters das gleiche Gesetz gilt, haben wir durch spezielle Untersuchungen noch nicht geprüft, werden es aber durch folgende Rechnungen sehr wahrscheinlich machen. Wenn nämlich wirklich der Zerfall des Esters proportional dem Quadrat der Konzentration der vorhandenen Säure vor sich geht, so muss die Differentialgleichung gelten:

$$\frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{k(b-x)^3(a-x)}{V^4} - \frac{k'(b-x)^2 . x}{V^3}$$

oder

$$\frac{dx}{(b-x)^2\left((b-x)(a-x) - k' V x\right)} = \frac{k}{V^3} dt$$

Dies giebt zerlegt wie oben

$$\frac{dx}{(b-x)^2(x-\xi_1)(x-\xi_2)} = \frac{k}{V^3} dt$$

Nun ist in allen Fällen, wenn man mit Lösungen von Säure in Amylen operiert

$$\xi_2 = \frac{a.b}{\xi_1}$$

im Verhältnis zu x gross; wir können somit, ohne den im geringsten merklichen Fehler zu begehen,

$$-\frac{\left(1+\frac{x}{\xi_2}\right)dx}{\xi_2(x-\xi_1)(x-b)^2} = \frac{k}{V^3} dt$$

setzen. Die Zerlegung in Partialbrüche liefert

$$-\frac{1}{\xi^2}\left[\frac{\xi_1+\xi_2}{(\xi_1-b)^2}\left(\frac{1}{x-\xi_1}-\frac{1}{x-b}+\frac{b-\xi_1}{(x-b)^2}\right)+\frac{1}{(x-b)^2}\right]=\frac{k}{V^3}dt.$$

Integriert und die Grenzen für $t=0$ $x=0$ eingesetzt erhält man

$$\frac{\xi_2^2\,k}{V^3}t=\frac{\xi_1+\xi_2}{(\xi_1-b)^2}\left[\ln\frac{\xi_1}{\xi_1-x}\cdot\frac{b-x}{b}+(b-\xi_1)\left(\frac{1}{x-b}+\frac{1}{b}\right)\right]+\frac{1}{x-b}+\frac{1}{b}$$

oder nach Einführung Briggscher Logarithmen und nach Einsetzung von $b=1$

$$\frac{k(1-\xi_1)^2\cdot\xi_2^2}{V^3(\xi_1+\xi_2)\cdot 2{\cdot}3}=$$

$$=\frac{1}{t}\left[\log\frac{\xi_1\cdot(1-x)}{(\xi_1-x)}-\frac{(1-\xi_1)}{2{\cdot}3}\left(1+\frac{1-\xi_1}{\xi_1+\xi_2}\right)\left(\frac{1}{1-x}-1\right)\right] \quad (5)$$

Die Berechnung des rechts stehenden Ausdrucks findet man in Tab. 24 und 25.

Tabelle 30.

Dichloressigsäure bei 100°.

t	x	$\frac{1}{t}[\ldots\ldots]$
12	0·220	0·00228
21	0·310	232
22	0·320	238
44	0·435	250
62	0·464	216
123	0·562	242
∞	0·653	—

Tabelle 31.

Trichloressigsäure bei 100°.

t	x	$\frac{1}{t-t_0}\left([\ldots\ldots]_x-[\ldots\ldots]_{x_0}\right)$
3	0·553	—
6	0·663	0·0086
17	0·769	84
44	0·830	90
∞	0·860	—

Bei Berechnung von Tab. 30 ist den Zeiten überall 2′ hinzugefügt, um der zur Herstellung und Erwärmung der Lösungen erforderlichen Zeit Rechnung zu tragen; bei Berechnung von Tab. 31 ist die Anfangszeit in bekannter Weise dadurch eliminiert, dass die Differenzen der Klammerausdrücke durch $t-t_0$ dividiert wurden, $t_0=3$ (erste Beo-

bachtung) gesetzt. Der Vergleich von Tab. 30 mit 24 und von Tab. 31 mit 25 zeigt auf das überzeugendste, um wie viel näher Formel (5) der Wahrheit kommt als Formel (4); die Schwankungen der Reaktionskoëffizienten erklären sich, wenn man in den x-Werten nur eine Unsicherheit von $+ 0{\cdot}01$ annimmt. Da ferner die Formel (5) sich bis zur nächsten Nähe des Gleichgewichtszustandes bewährt, so wird es sehr wahrscheinlich, dass auch der Zerfall des Esters proportional dem Quadrat der Säure-Konzentration vor sich geht. Wir geben in Tab. 32 noch zwei voneinander unabhängige Beobachtungsreihen, deren Resultate wie Tab. 31 berechnet sind.

Tabelle 32.

Reaktionsverlauf zwischen Dichloressigsäure und Amylen bei 100°.

1 Mol. Säure auf 8·03 Mol. Amylen. $\xi_1 = 0{\cdot}682$; $\xi_2 = 11{\cdot}77$.

t	x	Konst.
3	0·200	—
10	0·268	0·00155
21	0·329	0·00138
34·75	0·390	0·00141
63	0·457	0·00133
120	0·529	0·00130
3	0·201	—
10	0·257	0·00127
21	0·326	0·00142
32	0·383	0·00145
60	0·464	0·00147
120	0·538	0·00134
180	0·574	0·00125
240	0·608	0·00136

Das nunmehr wohl durchaus sichergestellte Resultat, dass die Säure nahe proportional dem Quadrat ihrer Konzentration katalytisch wirkt, ist einer einfachen Deutung fähig; da die Zahl der Doppelmoleküle nur einen geringen Betrag ausmacht (S. 371), so ist sie nach den Dissociationsgesetzen dem Quadrat der Konzentration proportional, und man kann demgemäss auch von der katalytischen Wirkung der Säure sagen, dass sie der Zahl der Doppelmoleküle einfach proportional ist.

12. Esterbildung in Benzol und Äther.

Wir haben eine grössere Versuchsreihe über die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Amylen angestellt, wenn beide Stoffe sich in Benzollösung befinden. Die Versuchsanordnung war die frühere; be-

kannte Mengen von Benzol, Amylen und Säure wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen, längere Zeit auf 100° oder 126° erhitzt und mit Barytwasser titriert. Um uns über die Geschwindigkeit zu orientieren, wurden folgende Versuche angestellt.

Tabelle 33.

Reaktionsverlauf von Trichloressigsäure und Amylen in Benzollösung bei 100°.

1 Mol. Säure + 4·73 Mol. Amylen + 1 l Benzol.

t	5	10	20	∞
x	0·617	0·686	0·724	0·760

1 Mol. Säure + 2·36 Mol. Amylen + 1 l Benzol.

t	5	10	15	20	∞
x	0·541	0·595	0·615	0·625	0·630

1 Mol. Säure + 4·70 Mol. Amylen + 6 l Benzol.

t	5	10	15	19·5	25	30	40	60	82	120	∞
x	0·179	0·255	0·308	0·358	0·390	0·420	0·444	0·488	0·516	0·540	0·555

1 Mol. Säure + 5·64 Mol. Amylen + 12 l Benzol.

t	10	20	40	60	105
x	0·142	0·217	0·328	0·378	0·428

Tabelle 34.

Reaktionsverlauf von Trichloressigsäure und Amylen in Benzollösung bei 29·9° und 30·6°.

1 Mol. Säure + 2·35 Mol. Amylen + 1 l Benzol bei 29·9°.

t	3·8	8·8	15·25	21·25	27·5	33·25	43·25	50·25	58·8	66·25	74·25
x	0·168	0·238	0·300	0·349	0·381	0·411	0·449	0·476	0·492	0·515	0·524

t	88·8	109·2	119·3	149·8	228	240	348	491	Stunden:	24	30	96
x	0·527	0·581	0·595	0·622	0·668	0·679	0·714	0·752		0·813	0·883	0·867

1 Mol. Säure + 4·68 Mol. Amylen + 5 l Benzol bei 30·6°.

t	20	40	180	240	300	∞
x	0·077	0·120	0·266	0·296	0·330	0·735

Beim Vergleich vorstehender Zahlen mit den Versuchen, bei denen die Reaktion in reinem Amylen vor sich ging, fällt auf, dass die Einwirkung bei gleicher räumlicher Säurekonzentration in Benzollösung merklich schneller geht. Dies Resultat ist im ersten Augenblick gewiss überraschend, weil trotz der viel kleineren räumlichen Konzentration des Amylens die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist. Im Sinne der S. 378 mitgeteilten Deutung unseres experimentellen Befundes, nach welcher die katalytische Wirkung der Säure proportional der Zahl der Doppelmoleküle ist, würde sich obiges Ergebnis sehr einfach erklären; thatsächlich ist, wie wir weiter unten sehen werden, die Zahl der Doppelmoleküle im Benzol sehr viel grösser, wie im Amylen.

Aus den Geschwindigkeitsversuchen geht ferner mit Sicherheit hervor, dass die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Zahlen, die sämtlich nach mindestens zweitägigem Erhitzen erhalten wurden, dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Es bedeuten, wie früher, x die gebildete Estermenge in g-Mol., a die Anzahl Moleküle Amylen, die auf 1 Mol. Säure kommen; das Volumen V des Reaktionsgemisches bedeutet jetzt aber dasjenige, welches 1·96 Grammäquivalente Säure enthält. Um mit den früheren vergleichbare Volumina zu erhalten, sind dieselben also mit 510 zu multiplizieren. Die unter K verzeichneten Grössen sind nach der alten Gleichgewichtsformel (2)

$$\frac{(a - x)\ (1 - x)}{x \cdot V} = K$$

berechnet.

Tabelle 35.

V	a	x	K	α_1	α_2	$K\alpha_1\alpha_2$
2·46	2·36	0·630	0·413	0·121	0·56	0·0280
2·47	0·205	0·076	0·630	0·080	0·91	459
2·95	4·73	0·759	0·427	0·160	0·45	307
3·00	0·481	0·181	0·453	0·092	0·85	354
3·07	0·489	0·180	0·457	0·093	0·85	361
4·00	0·963	0·298	0·392	0·112	0·79	347
4·09	0·977	0·282	0·431	0·112	0·79	381
6·13	1·954	0·400	0·380	0·149	0·73	413
7·77	0·481	0·135	0·286	0·139	0·92	346
8·18	2·931	0·481	0·324	0·180	0·70	408
8·77	0·963	0·227	0·286	0·155	0·87	386
9·38	2·72	0·435	0·316	0·185	0·74	433
12·32	2·72	0·426	0·257	0·205	0·78	411
12·71	4·70	0·554	0·263	0·233	0·69	423
12·77	2·89	0·410	0·280	0·207	0·77	446
13·54	0·963	0·197	0·230	0·185	0·91	387
14·32	0·977	0·188	0·238	0·189	0·91	409
14·57	14·01	0·787	0·241	0·333	0·52	417
15·54	18·68	0·843	0·213	0·389	0·48	398

V	a	x	K	α_1	α_2	$K\alpha_1\alpha_2$
17·54	2·89	0·382	0·231	0·232	0·81	0·0434
19·55	4·70	0·484	0·230	0·265	0·75	457
22·54	5·47	0·463	0·187	0·288	0·75	403
23·08	0·963	0·194	0·139	0·333	0·94	304
23·32	9·34	0·691	0·176	0·350	0·67	413

Angesichts so grosser Schwankungen des Gleichgewichtskoëffizienten K entsteht die Frage, welche der zur Anwendung obiger Gleichung notwendigen Bedingungen nicht erfüllt ist. Die Formel setzt voraus, dass alle reagierenden Substanzen normale Molekulargrössen besitzen. Dass für den Ester dies zutrifft, machen die Siedeversuche, die mit Amylen und Äther angestellt sind, höchst wahrscheinlich, um so mehr, da nach den bisherigen Erfahrungen die Ester sich durchweg in diesem Lösungsmittel normal verhalten. Das Gleiche gilt vom Amylen, wenigstens bei nicht zu hohen Konzentrationen, wie die folgenden mit dem Gefrierapparat erhaltenen Zahlen beweisen:

Tabelle 36.

Gefrierpunktserniedrigung von Benzol durch Amylen.

m	t	M
1·875	1·30	72·0
3·750	2·65	70·7
5·625	3·70	76·0
7·500	4·64	80·8

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ist 50 gesetzt. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass die Säure einen anomalen Molekularzustand besitzt.

Tabelle 37.

Gefrierpunktserniedrigung von Benzol durch Trichloressigsäure.

m	t	M
1·632	0·35	233
3·139	0·62	253
4·525	0·88	257
7·040	1·33	265

Da das normale Molekulargewicht der Trichloressigsäure 163·5 beträgt, bildet diese Säure in erheblicher Menge Doppelmoleküle. (Vgl. auch S. 371.)

Da somit für die Esterbildung in Benzol die Reaktionsgleichung die Form

$$S_2 + 2A = 2E$$

(S_2 = Doppelmolekül der Säure, A und E Molekül des Amylens und Esters) annimmt, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{1-x}{V} \cdot \left(\frac{a-x}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{V}{x}\right)^2 = \text{konst.}$$

oder es muss

$$\frac{(a-x)}{x}\sqrt{\frac{1-x}{V}} = K\sqrt{\frac{V}{1-x}} = K'$$

sein. In der That bewährt sich dieser Ausdruck gut bei hinreichend grossen Säure- und hinreichend kleinen Amylenkonzentrationen, wie folgende Zusammenstellung einiger der Tabelle 35 entnommenen Zahlen darthut:

Tabelle 38.

a	V	x	K	K'
0·481	3·00	0·181	0·453	0·0866
0·963	4·00	0·298	0·392	0·0935
0·481	7·77	0·135	0·282	0·0846
0·963	13·54	0·197	0·230	0·0943

Bei niederen Säurekonzentrationen zeigten sich jedoch deutliche Abweichungen, wie auch zu erwarten war, weil dort auch normale Moleküle in nicht mehr zu vernachlässigender Anzahl vorhanden sind.

Für den allgemeinen Fall, dass in einer Lösung die Säure sowohl in Gestalt von Doppelmolekülen vorhanden ist, wie von einfachen Molekülen, also die beiden Reaktionen gleichzeitig stattfinden,

$$\text{(a) } S + A = E \quad \text{und} \quad \text{(b) } S_2 + 2A = 2E,$$

könnte man erwarten, zu zwei verschiedenen Ausdrücken für den Gleichgewichtszustand zu gelangen; wenn α_1 der Bruchteil g-Äquivalente Säure bedeutet, welche als einfache Moleküle vorhanden sind, so erhielte man entsprechend den obigen Reaktionsgleichungen (a) und (b)

$$\frac{\alpha_1\,(1-x)\,(a-x)}{x\,V} = K' \quad \text{(a)}$$

und

$$\frac{(1-\alpha_1)\,(1-x)\,(a-x)^2}{x^2\,V} = K'' \quad \text{(b)}.$$

Nun ist aber zu beachten, dass die Doppelmoleküle und die Einzelmoleküle nach dem Massenwirkungsgesetz wieder in der Beziehung

zu einander stehen

$$\frac{(1-\alpha_1)\,(1-x)}{V} = \frac{k\,.\,\alpha_1^2\,(1-x)^2}{V^2}.$$

Setzen wir für $\frac{(1-\alpha_1)\,(1-x)}{V}$ den Ausdruck $\frac{k\,\alpha_1^2\,(1-x)}{V^2}$ in die Gleichung (b) ein, so erhält man

$$\frac{\alpha^2\,(1-x)^2\,(a-x)^2}{x^2\,V^2} = K''$$

oder

$$\frac{\alpha_1\,(1-x)\,(a-x)}{x\,V} = \sqrt{K''} = K'$$

d. h. für beide Auffassungen der Reaktion kommt man zu Gleichgewichtsformeln, die sich nur in den Konstanten K' und K'' unterscheiden; die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes sind also durchaus eindeutige.

Thatsächlich erweist sich der Ausdruck

$$K' = K\alpha_1 = \frac{\alpha_1\,(1-x)\,(a-x)}{x\,V}$$

wenigstens ungefähr konstant, wenn wir α_1 aus der Gleichung der Dissociationsisotherme [1])

$$\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2} = 400\,\frac{1-x}{V}$$

berechnen. Allein es bleiben gewisse deutliche Abweichungen bei grossen Amylenkonzentrationen übrig, und zwar wirkt auch dieser Stoff bei grösserer Konzentration weniger stark, als seiner aktiven Masse entspricht; dies steht aber wiederum im völligen Einklange zu den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmung, die auf eine, wenn auch geringfügige, Polymerisation (Tab. 36) hindeutet. Bezeichnet α_2 den Dissociationsgrad der komplexen Moleküle, und nehmen wir an, dass letztere Doppelmoleküle wären, so erweist sich die Gleichung

$$\frac{1-\alpha_2}{\alpha_2^2} = 2\,\frac{a-x}{V}$$

zur Darstellung der Versuchsergebnisse brauchbar. Wir gelangen so zu dem Resultate, dass

$$K\alpha_1\,\alpha_2$$

[1]) Dass dieselbe auch für derartige Dissociationen im weitem Umfange gültig ist, habe ich diese Zeitschr. 8, 110 (1891) bewiesen. *N.*

ein konstanter Ausdruck sein soll. In der letzten Kolumne findet er sich berechnet[1]), und wenn er auch nicht unerhebliche prozentische Schwankungen aufweist, so muss die Konstanz in anbetracht des Umstandes, dass einerseits die Versuchsfehler sich stark in ihm potenzieren, dass andererseits die Schwankungen ganz unregelmässige sind, als ein deutlicher Beweis zu gunsten der mitgeteilten Betrachtungsweise gelten. Möglicherweise wirkt eine geringfügige Polymerisation des Esters störend; immerhin ist es beachtenswert, dass die einfache Formel sich bei Schwankungen der Konzentration des Amylens von 1:50, derjenigen der Säure von 1:10 soweit bewährt, dass man bis auf wenige Prozente die gebildete Estermenge berechnen kann.

Die mitgeteilten Resultate sind insofern vielleicht nicht ohne allgemeine Bedeutung, als sie den (thermodynamisch übrigens mit Sicherheit vorherzusehenden)[2]) Einfluss des osmotischen Druckes einer Substanz auf ihre Reaktionsfähigkeit in ein helles Licht rücken. Die Esterbildung ist bei grossen Verdünnungen der Säure, bei denen letztere bereits die normale Molekulargrösse angenommen hat, eine vergleichsweise ganz ausserordentlich viel grössere, als bei höheren Konzentrationen, woselbst die Säure vorwiegend aus Doppelmolekülen besteht. Man stösst hier also auf Verhältnisse, welche an die bei den wässerigen Säuren gemachten Erfahrungen erinnern; auch dort steigen mit zunehmender Verdünnung die den Säuren eigentümlichen Wirkungen infolge wachsender Dissociation an.

Die folgende Tabelle enthält einige von den früheren nur dadurch unterschiedene Versuche, dass sie bei 126° angestellt sind.

Tabelle 39.

Einwirkung von Trichloressigsäure auf Amylen in Benzol bei 126°.

V	a	x	K	a_1	a_2	$K a_1 a_2$
4	0·963	0·178	0·906	0·145	0·78	0·103
8	0·963	0·125	0·733	0·192	0·86	0·121
14	0·961	0·102	0·540	0·244	0·90	0·119
16	0·961	0·105	0·456	0·254	0·91	0·105

[1]) Bei derartigen Rechnungen, wo es auf vieles Probieren ankommt, leistet eine Tabelle, die die Werte von $\frac{1-\alpha}{\alpha^2}$ ($\alpha = 0{\cdot}00$ bis $1{\cdot}00$) enthält, unschätzbare Dienste.

[2]) Man sehe van't Hoff, Diese Zeitschr. **1**, 481. 1887; vgl. auch R. Behrend, Diese Zeitschr. **10**, 265. 1892.

Darin ist α_1 aus der Formel

$$\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2} = 200\,\frac{1-x}{V}$$

berechnet; dass der Koëffizient 200 anstatt 400 (wie oben) gesetzt werden musste, deutet darauf hin, dass für gleiche Konzentrationen die Dissociation der Säuremoleküle bei 126° diejenige bei 100° übersteigt. Es sei übrigens noch bemerkt, dass die Dissociationsgrade α_1 und α_2, die sich aus den obigen Formeln berechnen, der Grössenordnung nach mit den Werten übereinstimmen, die sich aus den Gefrierpunktsbestimmungen ergeben; an eine genaue Übereinstimmung ist schon wegen der Verschiedenheiten der Versuchstemperatur bei den Gefrier- und bei den Reaktionsversuchen nicht zu denken.

Vergleichen wir schliesslich die in Benzol ermittelte Dissociationskonstante des Esters mit der in Amylen; setzen wir erstere nach Tab. 35 rund 0·04, so ist sie (S. 380) durch 510 zu dividieren, um mit den früheren Werten vergleichbar zu sein, d. h. sie wird rund 0·00008; in Amylen war aber laut Tab. 7 jene Grösse etwa 0·0011, also etwa 14mal grösser. Dies erinnert daran, dass Amylen nach S. 371 eine grössere dissociierende Kraft besitzt als Benzol.

Bei der grossen dissociierenden Kraft des Äthers war zu erwarten, dass die Esterbildung in ätherischer Lösung weniger weit gehen würde, als in Benzol- oder reiner Amylenlösung. Diese Erwartung wurde noch übertroffen durch das Resultat, dass in ätherischer Lösung sowohl bei 100° wie bei Zimmertemperatur nach mehrtägiger Versuchsdauer überhaupt keine Bildung des Esters stattgefunden hatte, während andererseits reiner Ester in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur nach einigen Wochen, bei 100° nach Tagen durch stark saure Reaktion seinen Zerfall erkennen liess.

13. Reaktionswärme.

Aus der Änderung eines chemischen Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur kann man, worauf Horstmann bereits 1869 hinwies, die Wärmetönung der betreffenden Reaktion berechnen. Van't Hoff[1]) zeigte, dass der mittels des zweiten Wärmesatzes zu erhaltende Ausdruck

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

allgemein anwendbar ist; darin bedeutet q die Änderung der Gesamt-

[1]) Svenska Acad. Handl. **21**, Stockholm 1885.

energie (= Wärmeentwicklung + geleisteter äusserer Arbeit), K_1 und K_2 die Werte des Gleichgewichtskoëffizienten bei zwei nahe gelegenen, absoluten Temperaturen T_1 und T_2; die Gaskonstante R wird gleich 2·00, wenn man die Reaktionswärme in g-cal. ausdrückt.

Obwohl wir den Temperatureinfluss nur gelegentlich untersucht haben, seien der Orientierung willen einige Berechnungen der Reaktionswärme kurz mitgeteilt. Wenn man die Änderungen von V und die von $a - x$ mit der Temperatur vernachlässigt, was keinen hier in Betracht kommenden Fehler mit sich bringt, so wird einfach

$$\overset{10}{\log}\frac{(1-x_2)\,x_1}{(1-x_1)\,x_2} = \frac{q}{4{\cdot}6}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die äussere Arbeit ist natürlich in diesem Falle verschwindend.

Trichloressigsäure

$$a = 7{\cdot}67 \quad \begin{matrix} x_1 = 0{\cdot}855; & T_1 = 373 \\ x_2 = 0{\cdot}751; & T_2 = 402 \end{matrix} \quad q = 6900 \text{ g-cal.}$$

Dichloressigsäure

$$a = 8{\cdot}00 \quad \begin{matrix} x_1 = 0{\cdot}670 & T_1 = 373 \\ x_2 = 0{\cdot}557 & T_2 = 399 \end{matrix} \quad q = 5500 \text{ g-cal.}$$

Es wäre denkbar, dass die verschiedensten Säuren sehr nahe gleiche Werte der Reaktionswärme liefern würden, da es sich doch um die Lösung bez. Schliessung stets gleichartiger Bindungen handelt; wenigstens legen die von Thomsen[1]) bei den Kohlenwasserstoffen gemachten Erfahrungen diese Annahme nahe.

Wir können schliesslich noch die Wärmetönung bei der Verbindung der bimolekularen Trichloressigsäure mit Amylen in Benzollösung berechnen, und zwar aus der Gleichung

$$\overset{10}{\log}\frac{K_2'}{K_1'} = \frac{q'}{4{\cdot}6}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

Den Tabellen 38 und 39 entnehmen wir

$$\begin{matrix} K_1' = 8{\cdot}9 & T_1 = 373 \\ K_2' = 20 & T_2 = 399 \end{matrix} \quad q' = 9200.$$

14. Vergleich mit dem Leitungsvermögen.

Es liegt nahe, in der Fähigkeit einer Säure zur Esterbildung ein Mass für ihre Stärke zu erblicken; je grösser die Dissociationskonstante K des Esters ist, um so geringer ist offenbar die Affinität zwischen Amylen und der im Ester enthaltenen Säure.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 369. 1887; **7**, 55. 1891.

Bekanntlich hat Ostwald[1]) zuerst in weitem Umfange die Stärke der verschiedensten Säuren aus der Grösse ihrer elektrolytischen Dissociation bestimmt; es war dies ein ausserordentlich glücklich gewähltes Mass der Stärke, weil durch Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung auf die verschiedenartigsten für die Säuren spezifischen (d. h. von den *H*-Ionen ausgeübten) Reaktionen theoretisch und experimentell sich zeigen liess, dass sie nach Massgabe ihrer elektrolytischen Dissociation sich vollziehen[2]).

Natürlich liefern die Dissociationskonstanten der Säuren nur ein Mass für ihre Stärke in verdünnter wässeriger Lösung; ob sie auch unter anderen Versuchsbedingungen, speziell für in anderen Lösungsmitteln sich abspielenden Reaktionen, für die Reaktionsfähigkeit der Säuren massgebend sind, darüber hat zunächst nur die Erfahrung zu entscheiden[3]). Es ist daher die Frage von allgemeinem Interesse, ob z. B. die nach Ostwald bestimmte Stärke der Säuren zu ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Amylen in Beziehung steht, die wir unter gut vergleichbaren Umständen, nämlich im gleichen Lösungsmittel (Amylen), gemessen haben.

Folgende Zusammenstellung enthält die von uns untersuchten Säuren in der Reihenfolge ihrer elektrolytischen Dissociationskonstanten:

Säuren	Dissociationskonstante
Trichloressigsäure	121
Trichlorbuttersäure	10
Dichloressigsäure	5·14
Trichlormilchsäure	0·465
Salicylsäure	0·102
Benzoësäure	0·0060

Einige der Säuren haben auch wir auf ihre Leitfähigkeit untersucht; nachstehende Tab. 40 enthält die Zahlen, die wir nach Kohlrauschs Methode für die molekulare Leitfähigkeit λ bei 18·5 erhalten

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3,** 170. 241. 369. 1889.

[2]) Wenn Herr Lellmann (Lieb. Ann. **270,** 206. 1892) behauptet, „es seien noch keine Reaktionen gefunden, die im Verhältnis der Dissociationskonstanten von äquivalenten Mengen Säure ausgeübt werden" und „dieselben besässen keine allgemeine Bedeutung", so genügt anstatt einer Widerlegung der Hinweis auf längst bekannte Thatsachen; nach der Berichtigung seiner Rechnungen durch Arrhenius (Diese Zeitschr. **10,** 671) wird der Autor hoffentlich nicht zögern, seine Irrtümer einzugestehen u. u. a. auch die obigen Behauptungen zurückzunehmen. *N.*

[3]) Theoretisch könnte man das Verhalten der Säuren in anderen Lösungsmitteln vorhersehen, wenn man die Teilungskoëffizienten aller in Betracht kommenden Molekülgattungen kennte (siehe vorstehende Abhandlung). *N.*

haben; m bedeutet den Dissociationsgrad, D die Ostwaldsche Dissociationskonstante. Unsere Zahlen für letztere beiden Grössen stimmen gut mit den danebenstehenden Resultaten Ostwalds.

Tabelle 40.

Normalgehalt	Trichlormilchsäure				Trichlorbuttersäure			Trichloressigsäure		
	λ	m	K N. u. H.	K O.	λ	m N. u. H.	m O.	λ	m N. u. H.	m O.
0·0128	1487	0·4507	0·4733	0·467	2905	0·88	0·89	3048	0·92	0·93
0·0254	1168·9	0·3542	0·4933	0·479	2765	0·835	0·84	2971	0·90	0·91

$\lambda\infty$ für alle drei Säuren $= 3300$.

Abgesehen von Trichlormilchsäure ist für die von uns untersuchten Säuren die Reihenfolge gemäss der Reaktionsfähigkeit auf Amylen, gemessen durch die bei gleichen Konzentrationen gebildeten Estermengen, die nämliche, wie die nach dem ebenfalls bei gleichen Konzentrationen bestimmten Grade der elektrolytischen Dissociation. Man kann noch hinzufügen, dass nach den Bestimmungen von Konowalow die äusserst wenig elektrolytisch dissociierte Essigsäure auch nicht merklich auf Amylen einwirkt.

Trichlormilchsäure bildet mehr Ester als Dichloressigsäure, trotzdem ihre Leitfähigkeit erheblich kleiner ist; doch wäre es nicht ausgeschlossen, dass hier die Oxygruppe störende Nebenreaktionen veranlasst. Übrigens ist ein strenger Parallelismus oder gar Proportionalität kaum zu erwarten, ja selbst direkt unwahrscheinlich; auch beziehen sich unsere Messungen auf eine erheblich andere Temperatur.

Immerhin scheinen hiernach die Ostwaldschen Affinitätskoëffizienten im stande zu sein, uns wenigstens ungefähr auch über die Reaktionsfähigkeit der Säuren unter andern Verhältnissen, nicht nur in wässeriger Lösung, zu orientieren; übrigens ist eine Beziehung zur elektrolytischen Dissociation in unserm Falle vielleicht ganz besonders plausibel, weil bei der Anlagerung der Säure an Amylen eine Spaltung in Säure-Wasserstoff und in das Radikal der Säure vorhergehen muss.

15. Bildung isomerer Ester.

Bei der Anlagerung einer Säure an Amylen ist es von vorneherein zweifelhaft, welcher Ester sich bildet, ob der dem tertiären Amylalkohol oder der dem sekundären Isobutylkarbinol entsprechende. Nicht unwahrscheinlich ist, dass beide Verbindungen sich gleichzeitig bilden

und mithin sowohl für den Gleichgewichtszustand wie für die Reaktionsgeschwindigkeit die gebildete Menge Ester als Summe zweier Anteile zu betrachten ist, die zunächst nur einzeln die entwickelten Gleichungen erfüllen. Dass aber ohne Rücksicht auf die Anzahl verschiedener, aber nach analogem Reaktionsschema entstehender Produkte sich für die Gesamtsumme der Reaktionsprodukte dieselben Gleichungen ergeben, wie für die Produkte der Einzelvorgänge, zeigt folgende Betrachtung.

Seien x_1 und x_2 die Mengen der beiden isomeren Ester, die gebildet werden durch die Reaktionen

$$S + A = E_1 \qquad \text{(I)}$$

und

$$S + A = E_2 \qquad \text{(II)}$$

dann gelten für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{\big(1 - (x_1 + x_2)\big)\big(a - (x_1 + x_2)\big)}{x_1 V} = K_1 \qquad \text{(I)}$$

$$\frac{\big(1 - (x_1 + x_2)\big)\big(a - (x_1 + x_2)\big)}{x_2 V} = K_2 \qquad \text{(II)}$$

Durch Addition der reziproken Gleichungen I und II erhält man, indem man

$$x = x_1 + x_2$$

einführt, unsere vielbenutzte Gleichung (2)

$$K = \frac{(1 - x)(a - x)}{x V} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}$$

Auch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit erhält man, wie leicht zu zeigen, für die Summe der gebildeten Mengen Ester dieselbe Gleichung (nur natürlich andere Konstanten enthaltend) wie für jede Einzelreaktion.

16. Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung der Säuren auf Amylen gehorcht dem Gesetze der Massenwirkung; nur bei sehr grossem Amylenüberschuss treten Störungen auf, die jedoch vermutlich nebensächlicher Natur sind und sich durch geringfügige Verunreinigungen erklären dürften.

2. Insbesondere ist innerhalb gewisser Grenzen die gebildete Menge Ester im Sinne jenes Gesetzes fast unabhängig von der Menge des Amylens.

3. Für verschiedene Säuren ist der Wert ihrer Affinitätskonstanten (gemessen nach Ostwald) deutlich bestimmend für die Grenze der

Esterbildung, indem die Reaktion im allgemeinen um so weiter geht, je grösser die elektrolytische Dissociation der Säure in Wasser ist.

4. Der Reaktionsverlauf liess sich befriedigend auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter der Annahme berechnen, dass freie Säure proportional dem Quadrate ihrer Konzentration sowohl auf die Bildung, wie auf den Zerfall des Esters katalytisch beschleunigend wirkt; dies kann man auch so ausdrücken: die Reaktionsgeschwindigkeit ist (ceteris paribus) in jedem Augenblick proportional der Anzahl Doppelmoleküle der Säure.

5. Der Trichloressigsäureamylester wurde rein dargestellt und seine Existenzbedingungen wurden präzisiert.

6. Die Gleichgewichtsformel war eine wesentlich andere, als die Reaktion sich in Benzol abspielte; sie liess sich durch den veränderten Molekularzustand theoretisch erklären. So konnte man auch für Nichtelektrolyte zeigen, dass die nach Raoult bestimmten Molekulargewichte auch für die Reaktionsfähigkeit massgebend sind.

7. Aus der Verschiebung des Gleichgswichtszustandes mit der Temperatur wurde die Reaktionswärme berechnet.

Göttingen, Physik. Institut, Abteil. für physik. Chemie, Januar 1893.

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen.

Von

Svante Arrhenius.

(Aus: Öfversigt der Stockholmer Akademie 1892, Nr. 10, S. 481—494.)

Unter diesem Titel hat schon Noyes eine Abhandlung veröffentlicht[1]), in welcher er zu dem Schluss gelangt, dass die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissociationsgrades von stark dissociierten Elektrolyten vollkommen unzuverlässig sind. Dagegen meint Herr Noyes, dass man mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen den Dissociationsgrad sehr genau bestimmen kann.

Die ausserordentlich grosse Wichtigkeit dieses Schlusses ist einleuchtend. Alle Berechnungen in der elektrolytischen Dissociationstheorie beruhen auf der Annahme, dass die Leitfähigkeit ein richtiges Mass (ausser bei grösseren Konzentrationen) für den Dissociationsgrad ergiebt, so dass, wenn Herrn Noyes Ansicht sich bewährte, eine durchgreifende Umrechnung des Beobachtungsmaterials nötig wäre. Herr Noyes wird auch konsequenter Weise zu dem Schluss geführt, dass Wasser (merklich) an der Elektrolyse einer Salzlösung teilnimmt[2]), was nicht nur mit der Erfahrung (Hittorf's Versuchen)[3]), sondern auch mit den Grundhypothesen der elektrolytischen Dissociation in schroffstem Widerspruch steht.

Unter solchen Umständen schien es mir von höchstem Gewicht, die von Herrn Noyes untersuchte Erscheinung näher zu prüfen, und ich lege unten die Ergebnisse einer solchen Prüfung vor. Vorläufig möge es bemerkt werden, dass der Schluss von Herrn Noyes nur durch die Einseitigkeit seines Beobachtungsmaterials erklärt werden kann.

---

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 603. 1892.

[2]) Noyes, l. c. 614.

[3]) Hittorf, Pogg. Ann. **103**, 13 u. folg. 1858.

Beobachtungsmaterial und Methode.

Als schwerlösliche Salze habe ich die Silbersalze einiger fetten Säuren, nämlich Monochloressigsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, und ausserdem Kaliumchlorat benutzt. Die Löslichkeit dieser Salze ist (bei 20°) recht verschieden. Die benutzten Präparate stammen teils von Kahlbaums Fabrik (Kaliumchlorat und Silberacetat), teils wurden sie durch Fällung von Silbernitrat mit einem Natriumsalz der betreffenden Säure, Abfiltrieren und mehrmaliges Auswaschen mit destilliertem Wasser bereitet.

Die Löslichkeit der Silbersalze wurde in folgender Weise bestimmt. Die Lösung (etwa 15 cc), in welcher das Salz sich auflösen sollte, wurde in eine kleine Flasche von 50 cc Inhalt gegossen, und danach eine durch Abwägen bestimmte, genügende Menge des Silbersalzes eingeschüttet. Die Flasche wurde in ein grosses Wasserbad gestellt, welches die Temperatur mit genügender Genauigkeit für jede Versuchsreihe konstant erhielt. Um die Lösung umzuschütteln, wurde ein schwacher Luftstrom mittelst einer als Aspirator wirkenden Mariotteschen Flasche durchgesogen. Die Flasche enthielt etwa 10 Liter Wasser und mittelst eines im Ausflussrohr eingesetzten Kapillarrohres und Veränderung der Höhe der saugenden Wassersäule wurde die Ausflussgeschwindigkeit so reguliert, dass die Luftblasen die Versuchsflaschen etwa alle zwei Minuten passierten und die Aspiratorflasche etwa 18 Stunden nach einmaliger Einfüllung wirkte. Die Umrührung erwies sich als sehr wirksam. Für gewöhnlich waren mehrere (zur selben Versuchsreihe gehörige) Versuchsflaschen nacheinander geschaltet, und die Dauer des Umrührens war zwischen 6 und 18 Stunden, welche Zeit zur Sättigung vollkommen genügend sich erwies. Die Luft, welche in die letzte (vom Aspirator entfernteste) Flasche eintrat, war unmittelbar über der Mitte der Wasserfläche des äusseren Gefässes genommen, so dass sie als mit Wasserdampf gesättigt betrachtet werden konnte. Unter solchen Umständen braucht man, wie eine leichte Schätzung zeigt, nicht zu befürchten, dass die Konzentration der angewandten schwachen Lösungen in nennenswertem Grade durch das Durchsaugen der Luft verändert wird.

Die Menge von gelöstem Silber wurde durch Titration mit einer Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalt (für gewöhnlich 0·1-n.) in Überschuss und Rücktitrieren mit Silbernitratlösung vom selben Gehalt bestimmt. Als Indikator wurde Kaliumchromat benutzt. Als Lösungsmittel dienten in diesen Fällen Lösungen von verschiedenem Gehalt

(höchstens 0·5-n.) des entsprechenden Natriumsalzes oder von Silbernitrat (höchstens 0·1-n.) oder Silberacetat (höchstens 0·05-n.).

Bei den Versuchen mit Kaliumchlorat war der Vorgang etwas anders. Wegen der beim Ausführen dieser Versuche eingetretenen Veränderlichkeit in der Zimmertemperatur und der längeren Dauer der Lösungszeit musste ein Thermostat zur Erhaltung konstanter Temperatur benutzt werden. Wegen der grösseren Konzentration der untersuchten Lösungen konnte auch kein Luftstrom als Umrührungsmittel benutzt werden, sondern die verkorkten Versuchsflaschen wurden hin und wieder geschüttelt. Um die Lösung zu beschleunigen, wurden die Flaschen erst einige Zeit auf (etwa 6°) höherer Temperatur unter zeitweiligem Umschütteln gehalten, und erst danach auf die definitive Temperatur gebracht, wobei Kaliumchlorat sich ausschied. Nach zwei Tagen änderte sich das mittelst eines feinen Pyknometers bestimmte spezifische Gewicht der Lösung nicht merklich, so dass sie als gesättigt angesehen werden konnte. Der Gehalt an Kaliumchlorat wurde mit Hilfe des spezifischen Gewichtes der Lösung vor und nach dem Auflösen des Kaliumchlorats ermittelt. Dabei wurde angenommen, dass die Anderung des spezifischen Gewichts der Menge des gelösten Kaliumchlorats proportional ist, was ohne Zweifel mit sehr grosser Genauigkeit zutrifft. Bei diesen Versuchen wurden als Lösungsmittel Kaliumnitratlösungen benutzt.

Die so gewonnenen Resultate wurden in genau derselben Weise berechnet, wie Noyes es gethan hat. Als Grundlage dieser Berechnung dienen die zwei folgenden Prinzipien:

1. Die Menge des nicht-dissociierten Anteils vom Körper, in Bezug auf welchen die Lösung gesättigt ist, bleibt immer konstant (wenn die Temperatur nicht wechselt). Dieses Prinzip kann etwas einfacher ausgedrückt werden. Die geringe Löslichkeit eines (in Wasser) schwer löslichen Körpers (z. B. Salzes) ist nur dadurch bedingt, dass der nicht-dissociierte Anteil davon schwer löslich ist. Bei den in Frage kommenden Silbersalzen der fetten Säuren oder Kaliumchlorat wissen wir z. B., dass die dissociierten Teile (die Ionen) in höchstem Grade löslich sind, indem konzentrierte Lösungen von Silbernitrat, von Kaliumacetat und anderen Kalium- oder Natriumsalzen der betreffenden fetten Säuren, sowie von Natriumchlorat pr. cc sehr bedeutende Mengen der *Ag*-, *K*- und ClO_3-Ionen, ebenso wie der Ionen der fetten Säuren enthalten, und jedenfalls viel grössere Mengen, als gesättigte Lösungen der Silbersalze von fetten Säuren oder des Kaliumchlorats. Folglich muss der Grund der geringen Löslichkeit dieser Salze darin liegen, dass die

nicht-dissociierten Anteile derselben nur in geringem Grade in Lösung zu bringen sind. Da weiter die Analogie zwischen Gasen und Lösungen hier verwendbar ist, so ist die Menge der in jedem Kubikzentimeter der Lösung enthaltenen nichtdissociierten $KClO_3$-Molekeln davon unabhängig, ob andere Molekeln sich darin befinden oder nicht (vorausgesetzt nur dass Wasser als Lösungsmittel dient), genau ebenso wie der partielle Dampfdruck von einer Flüssigkeit davon unabhängig ist, ob in dem oberhalb desselben befindlichen Dampfraum der Dampf der Flüssigkeit allein oder mit anderen Gasen zusammen vorkommt (Daltons Gesetz). Es bleibt also in unserem Falle der nicht-dissociierte Anteil von $KClO_3$-Molekeln pro Volumeinheit konstant und ebenso für die anderen schwerlöslichen Salze (sobald sie in Überschuss vorhanden sind). Die Abweichungen von dieser Gesetzmässigkeit dürften ungefähr ebenso gross sein, wie diejenigen von Daltons Gesetz, und in dieselbe Richtung fallen.

2. Für die Salze gilt wie für andere Elektrolyte (schwache Säuren nach Ostwalds umfangreichen Messungen) das Massenwirkungsgesetz. Dieser Satz ist sehr stark bezweifelt. Denn, wenn man den Dissociationsgrad aus der elektrischen Leitfähigkeit der Salze (und der starken Säuren oder Basen) berechnet, so trifft dieses Gesetz keineswegs zu. Nun will aber Herr Noyes diesen Satz in der Weise stützen, dass er zeigt, dass, wenn man mit dessen Hilfe die Löslichkeitsversuche berechnet, man zu Resultaten kommt, welche einander nicht widersprechen. Um nun die Unhaltbarkeit von Herrn Noyes' Beweisführung aufzuweisen, wollen wir genau denselben Weg gehen, welchen er eingeschlagen hat, und vorläufig annehmen, dass dieser Satz absolut oder wenigstens sehr nahe richtig ist.

Wir führen folglich unsere Rechnungen vollkommen nach dem Schema von Herrn Noyes aus und können in dieser Beziehung auf seine Arbeit hinweisen. Herr Noyes hat noch eine andere Annahme nötig. Er benutzt die Hypothese, dass alle Chloride (NH_4Cl, $NaCl$, KCl und $LiCl$), welche er bei seinen Löslichkeitsversuchen benutzt hat, genau ebenso stark dissociiert sind, wie Thalliumchlorür. In Anschluss an diese Hypothese benutzen wir die entsprechende, dass die Silbersalze der fetten Säuren genau so dissociiert sind, wie die entsprechenden Natriumsalze, ebenso wie Silbernitrat und Silberacetat in gleicher Verdünnung. In dieser Hinsicht sind wir etwas besser gestellt wie Herr Noyes, indem wir mit Hilfe von Kohlrauschs Ziffern[1]) für Kalium-

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26,** 195. 1885.

acetat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Silbernitrat bis zu recht grossen Konzentrationen nachweisen können, dass Silber-, Kalium- und Natriumsalze in dieser Beziehung sehr ähnlich sind, wie auch untereinander Acetate und Nitrate. Aus Ostwalds[1]) Messungen geht es auch mit grosser Deutlichkeit hervor, dass die Salze der verschiedenen fetten Säuren äusserst nahe gleich dissociiert sind. Ausserdem habe ich einige Ziffern für $KClO_3$ nach Kohlrausch beigefügt, um zu zeigen, dass dieser Körper, welcher ja nach seiner Konstitution sehr nahe mit KNO_3 verwandt ist, auch als gleich stark elektrolytisch dissociiert betrachtet werden kann.

Dissociationsgrade nach Kohlrauschs Messungen:

Konzentration	$AgNO_3$	KCH_3CO_2	KNO_3	$NaNO_3$	$KClO_3$	KCl
10^{-3}	99·0	98·4	97·8	97·7	98·1	98·5
10^{-2}	94·4	94·1	93·0	93·0	93·8	94·8
3.10^{-2}	89·6	90·1	88·4	90·0	89·7	91·5
10^{-1}	82·2	83·9	81·5	83·8	82·6	86·5
5.10^{-1}	67·5	71·8	69·6	71·2	71·2	79·2
1	58·9	63·6	62·3	63·3	—	76·0
$10^8.\mu_\infty$	1078	934	1207	975	1122	1209

Als Wert von μ_∞ habe ich denjenigen bei der Konzentration 10^{-4} (g-Mol. pr. Lit.) genommen, welcher innerhalb der Versuchsfehler mit $\mu\infty$ übereinstimmt und jedenfalls mit kleineren Beobachtungsfehlern behaftet ist, als die Messungen bei höheren Verdünnungen, welche sonst aus theoretischen Gründen vorzuziehen wären. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die Dissociationswerte für die verschiedenen Salze äusserst nahe überein, wenn man von der grössten Konzentration und von KCl absieht. Die Ziffern sind wegen der inneren Reibung nicht korrigiert und dies erklärt die Abweichungen bei höherer Konzentration. KCl habe ich nebengeschrieben, um zu zeigen, dass die Chloride (nicht unbedeutend) stärker dissociiert sind, wie die übrigen hier angeführten Salze, ein Umstand, welcher auch in bester Übereinstimmung mit Herrn Noyes' Versuchsergebnissen steht[2]).

Versuchsdaten.

Nach dem angeführten erübrigt es mir nur, die Versuchsdaten zu geben. Dieselben sind genau so tabelliert, wie diejenigen von Herrn Noyes. Erst steht das wenig lösliche Salz und die Versuchstemperatur.

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 99 u. folg. 1887.

[2]) Noyes, l. c. 616.

Danach kommt das zugesetzte Salz und die zugesetzte Menge davon (in g-Mol. pr. Lit.), weiter die gelöste Menge des schwerlöslichen Salzes und endlich der aus diesen Daten und der Löslichkeit ohne Zusatz berechnete Dissociationsgrad des schwerlöslichen Salzes für den Fall, dass kein fremder Zusatz anwesend ist. Aus dieser letzten Zahl, welche konstant sein sollte und sich in der That als nahezu konstant erweist, ist für jede Gruppe ein Mittelwert gebildet, worin jeder Beobachtung ein Gewicht beigelegt wurde, welches der Einfachheit halber der Differenz der Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes im betreffenden Fall und ohne Zusatz proportional gesetzt wurde. Dies ist wohl nicht streng richtig, dürfte aber in praktischer Beziehung vollkommen einwurfsfrei sein.

Schwer lösliches Salz und Temp.	Zugesetztes Salz	Menge	Gelöste Menge	Dissociationsgrad in %	Mittel
Ag-valerat	*Ag*-acetat	0	0·0094	—	
17·8		0·0067	0·0070	89·6	
		0·0135	0·0057	86·5	
		0·0270	0·0037	92·9	
		0·0505	0·00265	92·4	91·0
16·5	$AgNO_3$	0	0·0094	—	
		0·0067	0·0068	95·3	
		0·0133	0·0051	96·6	
		0·0267	0·0031	98·9	
		0·1000	0·0012	97·9	97·5
18·6	*Na*-valerat	0	0·0095	—	
		0·0175	0·0047	93·6	
		0·0349	0·0030	95·2	
		0·0698	0·0018	96·3	
		0·1395	0·0015	93·9	94·8
Ag-butyrat	*Ag*-acetat	0	0·0221	—	
17·8		0·0270	0·0139	88·9	
		0·0506	0·0103	90·2	90·0
Ag-butyrat	$AgNO_3$	0	0·0228	—	
18·8		0·0667	0·0078	96·9	
		0·1000	0·0062	96·0	96·4
18·2	*Na*-butyrat	0	0·0224	—	
		0·0066	0·0199	83·7	
		0·0164	0·0169	85·3	
		0·0329	0·0131	89·0	
		0·0658	0·0091	91·1	
		0·1315	0·0060	92·5	
		0·263	0·0040	93·5	
		0·493	0·0027	95·0	92·0
Ag-propionat	$AgNO_3$	0	0·0471	—	
19·7		0·0133	0·0415	92·5	
		0·0267	0·0379	83·3	
		0·0533	0·0307	88·0	
		0·100	0·0222	92·1	89·4

Schwer lösliches Salz und Temp.	Zugesetztes Salz	Menge	Gelöste Menge	Dissociationsgrad in %	Mittel
18·2	*Na*-propionat	0	0·0462	—	
		0·0167	0·0393	92·1	
		0·0333	0·0345	88·2	
		0·0667	0·0258	93·5	
		0·1333	0·0191	90·8	
		0·2667	0·0131	88·2	
		0·5000	0·0101	90·9	90·5
Ag-acetat 19·8	$AgNO_3$	0	0·0590	—	
		0·0533	0·0411	93·4	
		0·1000	0·0311	92·2	92·7
18·6	*Na*-acetat	0	0·0593	—	
		0·0333	0·0474	85·9	
		0·0667	0·0384	89·1	
		0·1333	0·0282	90·1	
		0·2667	0·0203	89·6	
		0.5000	0·0147	90·5	89·6
Ag-monochloracetat 16·9	$AgNO_3$	0	0·0644	—	
		0·0533	0·0449	90·2	
		0·100	0·0373	86·3	88·0
16·9	*Na*-monochloracetat	0·0333	0·0499	100	
		0·0667	0·0405	96·3	
		0·1333	0·0299	93·7	
		0·2667	0·0208	92·6	
		0·500	0·0162	91·0	93·1
$KClO_3$ 19·85	KNO_3	0	0·570	—	
		0·125	0·529	71·3	
		0·25	0·492	74·0	
		1·0	0·374	71·8	
		2·0	0·328	(67·9)	
23·87		0	0·645	—	
		0·5	0·515	70·4	71·8

Die Ziffer für 2-n. KNO_3 ist etwas unsicher, ausserdem ist die Konzentration sehr gross, weshalb ich dieselbe bei der Berechnung des Mittelwerts ausgeschlossen habe.

Wenn man zuletzt das Mittel nimmt aus den verschiedenen Bestimmungen für dasselbe Salz, jetzt mit gleichem Gewicht für die verschiedenen Reihen, so bekommt man die folgenden Endwerte für den Dissociationsgrad (in %) der untenstehenden Salze in nebengeschriebener Konzentration (gesättigte Lösung) nach Herrn Noyes' Berechnungsweise.

Salz	Konzentration	Dissociationsgrad	
Silbervalerat	0·0095	94·4	
Thalliumchlorür	0·0161	93·8	(Noyes)
Silberbutyrat	0·0224	92·8	
Silberpropionat	0·047	90·0	
Silberacetat	0·0593	91·2	
Silbermonochloracetat	0·0644	90·6	
Kaliumchlorat	0·57	71·8	

Die Temperatur ist nicht ausgeschrieben, weil sie in so engen Grenzen (16·5 — 23·9) keinen merklichen Einfluss auf den Dissociationsgrad ausübt. Wir werden unten die Konsequenzen aus diesen Ziffern ziehen.

Berechnung des Dissociationsgrades für verschiedene Konzentrationen.

Nachdem wir jetzt den Dissociationsgrad für eine Konzentration eines der gegebenen Salze kennen, so ist es nicht schwer, diese Grösse für eine beliebige Konzentration zu berechnen. Nach dem Massenwirkungsgesetz, welches als richtig vorausgesetzt wird, ist nämlich

$$c \cdot (1 - d) = k \cdot c^2 d^2,$$

worin c die Konzentration, d den Dissociationsgrad und k eine Konstante (der reziproke Wert der Dissociationskonstante) bedeuten. Nachdem man mittelst dieser Formel k aus den gekannten zusammenhörigen c- und d-Werten für konzentrierte Lösung berechnet hat, kann man mit Hilfe derselben d für einen beliebigen c-Wert finden. Dieses d soll nach Herrn Noyes gültig sein für das zugesetzte Salz, ebenso wie für das schwerlösliche Salz, wenn die Gesamtkonzentration von schwerlöslichem und zugesetztem Salz gleich c kommt. Wir berechnen in dieser Weise folgende Tabelle:

Konzentration	*a*, *b*, *c*, *d*,	*g* (Noyes)	*h* (Noyes)	*c*, *d*, *e*, *f*,	*d* *k*, *l*,	*c* *d*, *o*,	*d*, *m*, *n*,	*h*, *i*.
k-Wert	6·62	4·405	6·675	3·73	2·63	1·78	1·78	0·961
0·0095	94·4	96·1	94·3	96·6	97·6	98·4	98·4	99·1
0·0161	91·2	93·8	91·1	94·6	96·1	97·3	97·3	98·5
0·0224	88·4	91·7	88·3	92·8	94·7	96·3	96·3	97·9
0·047	80·1	85·0	79·9	86·8	90·0	92·8	92·8	95·8
0·0593	76·8	82·3	76·7	84·3	87·9	91·2	91·2	94·9
0·0644	75·6	81·3	75·5	83·4	87·1	90·6	90·6	94·5
0·57	39·9	46·3	39·8	49·0	54·9	61·5	61·6	71·8
1·00	32·1	37·6	31·9	40·0	45·5	51·9	52·0	62·5

a. Silbervalerat, b. Natriumvalerat, c. Silberacetat, d. Silbernitrat, e. Silberbutyrat, f. Natriumbutyrat, g. Thalliumchlorür, KCl etc., h. KNO_3, i. $KClO_3$, k. Silberpropionat, l. Natriumpropionat, m. Silbermonochloracetat, n. Natriummonochloracetat, o. Natriumacetat.

Diese Ziffern zeigen mit grösstmöglicher Schärfe, dass man für dasselbe Salz z. B. Silbernitrat höchst verschiedene k-Werte bekommt, je nachdem das damit kombinierte schwerlösliche Salz mehr oder weniger

löslich ist. Und daraus folgt, dass der Dissociationsgrad für eine beliebige Konzentration höchst verschieden ausfällt, je nach der Löslichkeit des Silbersalzes der benutzten fetten Säure. Und diese Änderung verläuft mit einer sehr deutlich ausgeprägten Regelmässigkeit, so, dass k um so grösser und d um so kleiner ausfällt, je geringer die Löslichkeit des benutzten Salzes ist. Sehr auffallend ist es, dass der Dissociationsgrad von KNO_3 und $AgNO_3$ nach Herrn Noyes Bestimmungen auf $TlClO_3$ und $TlNO_3$ (diese haben denselben Dissociationsgrad wie KNO_3 und $KClO_3$ [1])) ausserordentlich nahe mit den aus der Löslichkeit von Silbervalerat bestimmten Werten derselben Grösse zusammenfällt. Die dabei benutzten schwerlöslichen Salze ($TlCl$ und Silbervalerat) haben auch angenähert dieselbe Löslichkeit. Ebenso sind die aus Versuchen mit Acetat und Monochloracetat gewonnenen Ziffern beinahe identisch, was mit der sehr nahe gleichen Löslichkeit der betreffenden Silbersalze zusammenhängt. Vergleicht man aber zwei weit voneinander stehende Reihen, wie z. B. die von Herrn Noyes für KNO_3 gefundene (aus Löslichkeit von $TlCl$ bestimmte) und die von mir für KNO_3 gefundene (aus Versuchen mit $KClO_3$), so ist die Verschiedenheit riesengross. Die beiden Konstanten verhalten sich wie 6·68 zu 0·961, d. h. wie 6·95 zu 1. Wenn aber Herrn Noyes' Annahme richtig wäre, so müssten diese beiden Grössen identisch sein. Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass ein Versuch, diese Schwierigkeit mit Zuhilfenahme der unvermeidlichen Versuchsfehler zu erklären, vollkommen aussichtslos ist. Wir sind wohl also berechtigt, Herrn Noyes' Satz: „Es ist deshalb keine Hoffnung einer Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitswerten vorhanden, und die aus der Löslichkeit berechneten sollten, wie mir scheint, vorläufig als die wahrscheinlichsten betrachtet werden" folgendermassen umzuändern: „Es ist deshalb keine Hoffnung einer Übereinstimmung mit den Löslichkeitswerten vorhanden, und die aus der Leitfähigkeit berechneten sollten, wie mir scheint, vorläufig als die wahrscheinlichsten betrachtet werden."

Wenn nun nicht alle die nach der Noyesschen Methode berechneten Ziffern richtig sind, so wäre es doch denkbar, dass die Zahl, welche den Dissociationsgrad der gesättigten Lösung nach dieser Berechnungsweise angiebt, einen einigermassen richtigen Wert erhielte. Um dies zu beurteilen, stelle ich die nach Noyes' Methode oben gefundenen Ziffern mit den aus der Leitfähigkeit berechneten zusammen. Die letztgenannten sind aus dem Mittel für KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$,

[1]) Noyes, l. c. 610.

KCH_3CO_2 und $KClO_3$ nach der gebräuchlichen Interpolationsmethode[1]) gewonnen.

Salz	Konzentration	Dissociationsgrad Noyes' Methode	Leitfähigkeit	Diff.
Silbervalerat	0·0095	94·4	93·8	+ 0·6
Thalliumchlorür	0·0161	93·8	91·9	+ 1·9
Silberbutyrat	0·0224	92·8	90·7	+ 2·1
Silberpropionat	0·047	90·0	87·1	+ 2·9
Silberacetat	0·0593	91·2	85·7	+ 5·5
Silbermonochloracetat	0·0644	90·6	85·3	+ 5·3
Kaliumchlorat	0·57	71·8	68·7	+ 3·1

Die Noyessche Methode giebt durchgehends grössere Werte für den Dissociationsgrad in diesem Fall, wie die aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Ziffern. Nach Herrn Noyes sollen aber gerade diese viel zu gross sein. In noch höherem Grade müsste denn dies für die nach seiner Methode abgeleiteten Ziffern betreffs der gesättigten Lösungen der Fall sein. Dieser Umstand ist ganz charakteristisch für die betreffende Behandlungsmethode. Der Dissociationsgrad der Salze ändert sich viel langsamer mit der Konzentration, als das Massenwirkungsgesetz, wenn es gültig wäre, verlangen würde. Wenn man also zwei Beobachtungen, worin die Dissociationsgrade zweier ungleich verdünnter Lösungen hineinspielen, für die Berechnung zu Grunde legt und ausserdem diese Dissociationsgrade in die Formel des Massenwirkungsgesetzes hineinzwingt, so müssen die berechneten Ziffern sich weiter voneinander verschieben, als sie in Wirklichkeit liegen. Zufolge dessen muss man eine zu hohe Zahl für den grösseren Dissociationsgrad, eine zu niedrige für den kleineren bekommen. Die zuletzt gegebenen Ziffern zeigen, dass das erstgenannte zutrifft, die Abhandlung von Herrn Noyes wie die Zahlen auf S. 398, dass das zweite auch eintrifft. In der Mitte muss also die Wahrheit liegen, und die Leitfähigkeitsziffern haben diesen Vorzug, die Noyessche Berechnungsmethode bekräftigt sie infolgedessen.

Wir kommen also nach dieser Prüfung zu dem entschiedenen Resultat, dass das Massenwirkungsgesetz für die stark dissocierten Elektrolyte nicht gültig sein kann, indem die Annahme desselben zu unauflöslichen Widersprüchen führt.

Um die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Ziffern zu diskreditieren, behauptet Herr Noyes ohne weitere Beweise, dass das

[1]) Arrhenius, Bihang der Stockh. Akad., Bd. 8, Nr. 13, S. 26. 1884.

Wasser an der Leitung merklich teilnimmt. In normaler Lösung (von KNO_3) sollte, da der Dissociationsgrad nach Herrn Noyes 0·319 beträgt, und die Leitfähigkeit den Wert 0·623 verlangt, etwa die Hälfte der Leitfähigkeit auf die Teilnahme des Wassers zu schreiben sein. Herr Noyes sagt wörtlich[1]): „Wasser, das in reinem Zustand nur eine verschwindend kleine Anzahl von Ionen enthält, wird nämlich bedeutend dissociiert, wenn Körper, besonders Elektrolyte, darin aufgelöst sind." Nun streitet dies erstens gänzlich gegen Hittorffs Beobachtungen über die Überführung, wonach Wasser nicht merklich an der Elektrolyse teilnimmt[2]). Aber noch mehr, das Massenwirkungsgesetz, dessen eifriger Verteidiger Herr Noyes ist, verlangt, dass Wasser durch Zusatz von anderen Elektrolyten seine Dissociation zum grössten Teil einbüsst. Das Massenwirkungsgesetz gilt wenigstens annähernd für Wasser, wie für andere schwache Säuren (oder Basen), wie ich auch an Versuchen nachgewiesen habe[3]). Wasser, das in reinem Zustand nur eine verschwindend kleine Anzahl Ionen enthält, wird infolgedessen durch Zusatz von Elektrolyten noch weniger dissociiert. Herr Noyes hat übersehen, dass die ganze Entwickelung der Ansichten auf dem elektrolytischen Gebiet mit immer grösserer Deutlichkeit zu dem Schluss geführt hat, dass Wasser nicht merklich an der elektrolytischen Leitung teilnimmt. Die Versuche von Herrn Le Blanc, welche Herr Noyes als Stütze für seine sonderbare Ansicht anführt, hat Herr Le Blanc selbst nicht so gedeutet, wie man nach Herrn Noyes' Auslegung vermuten könnte. Herr Le Blanc sagt nämlich selbst von der Elektrolyse von KNO_3: „Die Leitung geschieht fast ausschliesslich durch die Ionen K und NO_3"[4]).

Warum die stark dissociierten Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen, ist eine höchst interessante Frage und auch diejenige, welche in der ganzen elektrolytischen Dissociationstheorie am meisten auf der Tagesordnung steht. Zu der Lösung derselben brauchen wir eine ganz andere Art von Erwägungen, als diejenigen, welche oben gebraucht worden sind, weshalb ich in dieser Abhandlung nicht näher darauf eingegangen bin. Die ungewöhnlich grosse Bedeutung dieser Abweichung, und der Umstand, dass sie, wie gezeigt ganz mit Unrecht,

[1]) Noyes, l. c. 614.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. **103**, 13 u. ff. 1858.

[3]) Arrhenius, Öfversigt der Stockh. Ak. 1889, Nr. 10, S. 637. Diese Ztschr. **5**, 16. 1890.

[4]) Le Blanc, Diese Zeitschr. **8**, 318. 1891.

bezweifelt wurde, hat mich zu der obenstehenden Prüfung veranlasst, welche ebenso wie alle bisherigen Erfahrungen über die elektrische Leitfähigkeit, die Gefrierpunktserniedrigung und die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten auf genau dieselbe Thatsache hinweist, nämlich, dass die stark dissociierten Elektrolyte sehr bedeutend in der Richtung vom Massenwirkungsgesetz abweichen, dass ihr Dissociationsgrad weniger mit der Konzentration variiert, als dieses Gesetz verlangen würde.

Notiz über das Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase.

Von

Hans Cornelius.

Clausius hat in seiner bekannten Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ [1]), den Nachweis geführt, dass im allgemeinen die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle nicht die gesamte in einer Gasmenge vorhandene Wärme darstellen kann, dass vielmehr ausser der fortschreitenden Bewegung der Moleküle noch Bewegungen innerhalb jedes Moleküles (Bewegungen der Bestandteile der Moleküle) anzunehmen sind; eine Annahme, welche auch aus andern Gründen plausibel erscheint, sobald man überhaupt von den Anschauungen der kinetischen Gastheorie ausgeht.

Von diesen beiden Arten der Bewegung lässt sich nach Clausius behaupten, dass ihre lebendigen Kräfte bei jedem Gase in einem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen. Clausius begründet diesen Satz folgendermassen:

„Denkt man sich eine Anzahl von Molekülen, deren Bestandteile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Moleküle durch die Bewegung der Bestandteile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandteile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muss. Umgekehrt wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Moleküle in ihren Bestandteilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stösse der Moleküle gegeneinander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Moleküle abhängiges Verhältnis zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.“

Aus dieser Argumentation folgt nun allerdings, dass bei einer gegebenen Gesamtenergie der Gasmenge sich jederzeit ein bestimmtes Ver-

[1]) Clausius, ges. Abhandlungen (1) Bd. II, Abh. XIV.

hältnis zwischen den beiden Arten von Bewegung herstellen muss. Aber in keiner Weise lässt sich aus derselben schliessen, dass dieses Verhältnis unabhängig von der Temperatur des Gases sei, vielmehr kann der geschilderte Ausgleich der Bewegungen bei verschiedenen Temperaturen in sehr verschiedener Weise erfolgen, so lange nicht spezielle Voraussetzungen über die Natur der Atome und der Kräfte gemacht werden, welche den Zusammenhang des Moleküls bedingen.

Bezeichnen wir das Verhältnis der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (K) zu derjenigen der innern Molekularbewegung (M) mit f, so kann also auf Grund der Clausiusschen Argumentation nur behauptet werden, dass f für jedes Gas bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Wert habe, nicht aber, dass f eine von der Temperatur unabhängige Konstante sei.

Im Verlaufe seiner Erörterungen hat Clausius diese beiden Behauptungen offenbar verwechselt. Nachdem er nämlich gezeigt, dass die absolute Temperatur eines Gases der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional ist, fährt er fort: „Da nun ferner, wie oben erwähnt, bei einem bestimmten Gase die verschiedenen Bewegungen in einem konstanten Verhältnisse zu einander stehen, so bildet die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Teil der ganzen lebendigen Kraft, und die absolute Temperatur ist also auch der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft proportional.“ Hier ist unter einem „konstanten Verhältnisse“ offenbar ein von der Temperatur unabhängiges Verhältnis gemeint. Denn wenn die absolute Temperatur T sowohl proportional K als auch proportional der Gesamtenergie H sein soll, so muss das Verhältnis $\frac{K}{H}$, also auch das von uns mit f bezeichnete Verhältnis von der Temperatur unabhängig sein. Durch die Worte „wie oben erwähnt“ kann sich Clausius nur auf die vorhin citierte Argumentation berufen; er glaubt also durch diese offenbar die Unabhängigkeit des Verhältnisses f von der Temperatur dargethan zu haben.

Die Folgen dieses Irrtums zeigen sich bei der im Anhange seiner Abhandlung gegebenen mathematischen Entwickelung darin, dass bei Integration der Gleichung

$$dH = \frac{q \cdot c}{A} \cdot dT$$ [1])

[1]) dH ist die bei der Temperaturerhöhung dT dem Gasquantum q zugeführte Wärmemenge, c ist die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen, A das mechanische Wärmeäquivalent.

keine Konstante zu dem Resultate

$$H = \frac{q \cdot c}{A} \cdot T$$

hinzugefügt wird; was Clausius eben dadurch begründet, dass, „wie früher gesagt, die im Gase vorhandene Wärme der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und demnach der absoluten Temperatur proportional ist."

Fügen wir die irrtümlich fortgebliebene Konstante hinzu, so würde

$$H = \frac{qc \cdot T}{A} + H';$$

demnach hätte an der Stelle der Clausiusschen Gleichung

$$H = \frac{c}{c' - c} \cdot pv$$

die folgende zu treten:

$$H = \frac{c}{c' - c} \cdot pv + H',$$

woraus mit Hilfe der Gleichung $K = \frac{3}{2} pv$ als Endgleichung für das Verhältnis der Energie der fortschreitenden Molekularbewegung zur gesamten vorhandenen Wärme folgt

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{c'}{c} - 1\right) \cdot \left[1 - \frac{H'}{H}\right] \qquad (1)$$

— eine Gleichung, die sich von der Clausiusschen wesentlich unterscheidet.

Das Irrige der Clausiusschen Rechnung wird vielleicht noch deutlicher durch folgende Überlegung. Um die Gesamtwärme einer Gasmenge q bei der Temperatur T zu erhalten, muss die Gleichung

$$dQ = \frac{q \cdot c}{A} \cdot dT$$

vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T integriert werden. Schreibt man als Integral

$$Q = \frac{q \cdot c}{A} \cdot T,$$

so ist damit die Voraussetzung involviert, dass c vom absoluten Nullpunkte bis zur Temperatur T konstant bleibt. Die gleiche Voraussetzung ist in Clausius' Rechnung auch für c' gemacht. Aber die Konstanz der spezifischen Wärmen eines Gases c und c' kann, wenn überhaupt, so doch jedenfalls nur für solche Temperaturen als bewiesen gelten, bei welchen das Gas als vollkommenes Gas betrachtet werden kann; sie darf sicher nicht behauptet werden für Gase, welche vom

vollkommenen Gaszustande merklich abweichen, sowie für gesättigte Dämpfe. Da nun bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt alle Gase schliesslich durch einen Zustand hindurch gehen müssen, in welchem sie die Eigenschaften gesättigter Dämpfe besitzen, so darf bei den Integrationen, die den absoluten Nullpunkt als untere Grenze haben, auch bei den vollkommensten Gasen, die wir kennen, c nicht als konstant betrachtet werden. Es muss also statt der Gleichung $Q = \frac{q \cdot c}{A} \cdot T$ geschrieben werden

$$Q = \frac{q \cdot \gamma}{A} \cdot T,$$

wo γ den — uns völlig unbekannten — Mittelwert von c zwischen den Temperaturen 0 und T bezeichnet. Bedeutet γ' den analogen Mittelwert von c', so erhalten wir statt der Clausiusschen Gleichung $\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{c' - c}{c}$ die folgende

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}; \qquad (2)$$

der Quotient $\frac{3}{2} \cdot \frac{c' - c}{c}$ giebt dagegen, wie man sofort sieht, nur das Verhältnis der Differentialquotienten $\frac{dK}{dT} : \frac{dH}{dT}$.

Für den Fall, dass $\frac{c'}{c} = \frac{5}{3}$, welcher bekanntlich beim Hg-Dampfe realisiert ist, folgt also keineswegs, dass $K = H$ und somit die innere Molekularbewegung gleich null ist; vielmehr nur, dass diese innere Molekularbewegung bei den Temperaturen, bei welchen c und c' als konstant betrachtet werden dürfen, sich nicht mehr merklich mit der Temperatur ändert. Das Gleiche ergiebt die obige Gleichung (1), aus welcher für $\frac{c'}{c} = \frac{5}{3}$ folgt

$$\frac{K}{H} = 1 - \frac{H'}{H} \quad \text{oder} \quad K = H - H'.$$

Die Clausiussche Gleichung kann hiernach nicht als Argument für die Einatomigkeit des Quecksilberdampfes dienen.

Die irrtümliche Rechnung Clausius' ist seltsamer Weise in alle deutschen Lehrbücher, so auch in das bekannte Buch von O. E. Meyer, unverändert übergegangen. Hauptsächlich dieser Umstand ist es, der mich zur Veröffentlichung dieser Notiz veranlasst hat.

München.

Über cyklische Gleichgewichte.

Von

Mejer Wildermann.

(Mit 1 Textfigur.)

A. Für die Änderung der Energie eines Systems, welches „in Teile gespalten ist“ (also eines heterogenen Systems), wobei ein jeder einzelne Teil des Systems für sich homogen ist, stellte bekanntlich Gibbs die Gleichung:

$$dE' + dE'' \cdots = dE = t'\,d\eta' - p'\,dv' + \mu_1'\,dm_1' + \mu_2'\,dm_2' \cdots + \mu_n'\,dm_n''$$
$$t''d\eta'' - p''dv'' + \mu_1''\,dm_1'' + \mu_2''\,dm_2'' \cdots + \mu_n'\,dm_n''$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

auf, und die Bedingung des Gleichgewichtes, dass $dE \geqq 0$ ist. Aus dieser Gleichung zog Gibbs bekanntlich den Schluss, dass, damit Gleichgewicht besteht, $t' = t \cdots$, $p' = p'' \cdots$, $\mu_1' = \mu_1'' \cdots$, $\mu_n' = \mu_n''$ sein muss, d. h. damit Gleichgewicht besteht, müssen die Temperatur, Druck und das chemische Potential in allen Teilen des Systems denselben Wert haben. Während Gibbs den Satz über das Potential aus der obigen Gleichung ableitet, betrachtet W. Ostwald die Gleichheit des chemischen Potentials in allen Teilen des Systems als eine Thatsache, welche schon im Begriffe des Gleichgewichtes selbst enthalten ist, welche infolgedessen auch keine weitere Begründung erforderlich macht. Ausgehend aus dem Begriff des chemischen Potentials zog nun W. Ostwald nach einem eingehenden Studium der Eigenschaften der Intensitäts- und Kapazitätsfaktoren der chemischen Energie noch einen weiteren Schluss, welcher lautet: „Zwei Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die einzeln mit einem dritten im Gleichgewichte sind, sind auch untereinander im Gleichgewichte“ (siehe „chemische Energetik“ von W. Ostwald, Lehrb. der allgemeinen Chemie Bd. II, S. 500—517. 1892). Die Quintessenz der Ostwaldschen Beweisführung für diesen Satz ist nun folgende:

Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie $i = \dfrac{dE}{dc}$, wo E die Energie und c den Kapazitätsfaktor bedeuten; ist die chemische Energie

des einfacheren Gebildes vor der Reaktion $= E$, nach der Reaktion $= E'$, und q die bei der Reaktion ausgetretene oder aufgenommene neue Energie, so ist $E = E' + q$; da die gesamte Kapazität der chemischen Energie auf beiden Seiten der chemischen Reaktionsgleichung gleiche Werte hat, so ist $\frac{E}{c} = \frac{E'}{c'} + \frac{q}{c'}$ und $i = i' + \frac{q}{c}$; daraus folgt weiter, da c notwendig einen positiven Wert hat, dass $i = i'$, $i > i'$, $i < i'$, je nachdem $q = 0$, $q > 0$, $q < 0$ ist. Nach dem allgemeinen Intensitätsgesetz kann nun Gleichgewicht nur im ersten Falle, d. h., wenn $i = i'$, bestehen, also muss, wenn chemisches Gleichgewicht besteht, die chemische Energie der Stoffe nach der Umwandlung von demselben Werte sein, wie vor derselben. Für ein zusammengesetztes Gebilde ist $\Sigma i = \Sigma i' + \Sigma \frac{q}{c}$, und die Bedingung des Gleichgewichts ist, dass $\Sigma i = \Sigma i'$ sein soll. Befinden sich nun zwei Gebilde unter denselben Umständen im Gleichgewichte und enthalten beide Gebilde einen und denselben gemeinsamen Stoff, so haben wir für die Intensitäten des gemeinsamen Stoffes in beiden Gebilden die Ausdrücke $i_a = i_b + i_c + \cdots$ und $i_a = i_e + i_f + \cdots$ und folglich ist auch $i_b + i_c + \cdots = i_e + i_f + \ldots$ — das ist nun nichts weiter als der Inhalt des obigen Satzes. Dieser Satz wurde zuerst von Le Chatelier in ganz allgemeiner Form ausgesprochen, ohne dass er ihn näher begründet hätte. W. Ostwald hat nun diesen Satz direkt aus dem Begriffe des chemischen Potentials abgeleitet. Die Ableitung ist eine theoretische und ist auch richtig, insofern der Begriff des chemischen Potentials selbst richtig ist.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers W. Ostwald unternahm ich auch den experimentellen Nachweis dieses Satzes. Wir gehen nun von dem einfachen Gedanken aus, dass, wenn bei einer gegebenen Temperatur ein zwei verschiedenen Systemen zugehöriger gemeinsamer Stoff dasselbe chemische Potential besitzt, auch alle seine anderen energetischen Eigenschaften in den beiden Systemen gleich sein müssen, so z. B. seine Volumenenergie u. s. w. Um den experimentellen Nachweis des obigen Satzes durchführen zu können, war es daher notwendig solche heterogene Systeme zu finden, welche aus verschiedenen Stoffen bestehen und einen gemeinsamen Stoff enthalten; der gemeinsame Stoff musste aber in beiden Systemen noch von der Beschaffenheit sein, dass seine Volumenergie in beiden Systemen bei derselben Temperatur, von demselben Werte sein soll. Eine Auswahl solcher Systeme ist vor der Hand nicht gelungen, so einfach der Satz selbst, sowie seine experimentelle Bestätigung auch erscheinen mögen, und es bleibt nur

übrig diesen Satz nur noch mit grosser Annäherung nachzuweisen. W. Ostwald schlug nun vor, Systeme aus zwei flüssigen Stoffen, welche ein heterogenes Gebilde geben, so zu wählen, dass beide Lösungsmittel ineinander sich nur wenig lösen, und die Systeme nun wieder durch Einführung solcher Stoffe zu ändern, welche in dem einen der Lösungsmittel reichlich, in dem anderen dagegen sich so gut wie gar nicht auflösen; es blieb noch das fast unveränderte Lösungsmittel so zu wählen, dass sein Partialdruck genau und bequem gemessen werden könnte. Als ein System, welches allen diesen Forderungen entspricht, schlug W. Ostwald das System Brom und Wasser vor, die ineinander sich nur sehr wenig lösen, als Stoffe, die eingeführt werden sollten, wurden Salze und Säuren, wie *BrK*, *BrH* u. s. w. gewählt, die in Wasser leicht löslich, im Brom dagegen wenig löslich sind. Ich untersuchte ausserdem noch das System Brom und konzentrierte Schwefelsäure, welche sich auch ineinander sehr wenig lösen, um auch den zweiten gemeinsamen Stoff (das Wasser) aus den Systemen auszuschliessen (also verglichen das System Brom und konzentrierte Schwefelsäure mit dem System Brom und Wasser oder Brom und Salzlösungen). Das Brom war nun sehr geeignet, um genaue Messungen seines Partialdruckes ausführen zu können.

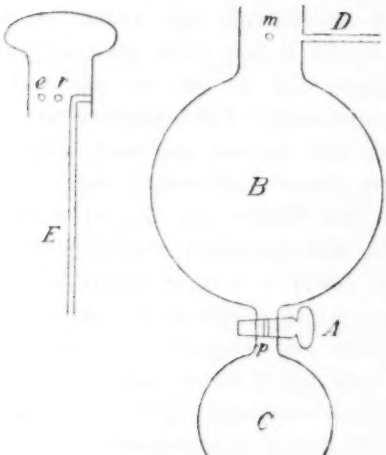
Es soll nun angegeben werden, in welcher Weise die Bestimmung des partiellen Dampfdruckes des Broms in allen diesen Systemen ausgeführt wurde.

1. Beschreibung der direkten Bestimmung des partiellen Dampfdrucks des Broms in einem gegebenen System.

Der dazu konstruierte Apparat bestand aus zwei Teilen *C* und *B*, welche durch den Hahn *A* miteinander in Verbindung gesetzt werden oder von einander abgeschlossen werden konnten. Am Halse des oberen Teiles *B* sind zwei Öffnungen unter dem Winkel von 90° angebracht; an eine dieser Öffnungen ist ein einige cm langes Röhrchen *D* angeschmolzen, die andere Öffnung sei durch *m* bezeichnet (siehe Fig. 1).

Der Hals wird nun durch den hohlen Hahn *K* geschlossen, welcher drei Öffnungen enthält: an die eine dieser Öffnungen ist das Röhrchen *E* eingeschmolzen, welches beim Schliessen tief in den oberen Teil des Apparats hineinragt (zum besseren Absaugen des Bromdampfes), die zweite Öffnung (mit *r* bezeichnet) befindet sich von der ersten um einen Winkel von 90° entfernt, so dass, wenn das Röhrchen *E* und *D* kommunizieren, die Öffnung *m* des Halses und die Öffnung *r* des Hahnes

zusammenfallen; wir sind dadurch in den Stand gesetzt, aus dem Inneren des Apparates das Brom resp. ein anderes Gas durch die Röhrchen *E* und *D*, unter gleichzeitigen Einführungen von Luft in das Innere des Apparates, durch die Öffnung *m* und *r*, abzusaugen; die dritte Öffnung ist im Hahne *K* so angebracht (mit *e* bezeichnet), dass wenn *e* und *m* zusammengebracht sind, alle anderen Öffnungen des Hahnes und des Halses geschlossen werden, (es hat den Zweck den Überdruck im Innern des Apparates zu beseitigen). Es muss hierbei darauf hingewiesen werden, dass die Hähne *H* und *K* sehr gut eingeschliffen werden müssen, und der Apparat muss ohne Anwendung von Fett wasser- und gasdicht schliessen[1]). Bei einer gewissen Stellung des Hahnes können auch alle Öffnungen des Hahnes, sowie des Halses geschlossen werden.



Die Ausführung der Versuche geschieht in folgender Weise: Man füllt zuerst die untere Kugel des Apparates *C* bis zur Marke (*p*) mit den beiden Flüssigkeiten (Brom und Wasser, Brom und konzentrierte SO_4H_2 u. s. w.), welche das heterogene System bilden sollen. Der untere Teil des Apparates (*C*) wird dann in das Wasserbad von einer konstanten Temperatur (22°) hineingesetzt und mindestens eine halbe Stunde im Wasserbade gelassen. Beim Herausnehmen des Apparates aus dem Wasserbade wird die Kugel *C* rasch mit Tuch und Fliesspapier getrocknet, der Hahn *A* wird dann geöffnet und die Flüssigkeiten in den oberen Teil des Apparates grösstenteils hineingebracht; man schüttelt kräftig und rasch den Apparat unter mehrmaligem Zusammenbringen und Schliessen der Öffnung *e* und *m*, bis kein Überdruck im Innern des Apparates mehr vorhanden ist. Jetzt fängt erst die genauere Ausführung des Versuches an; man bringt nun den ganzen Apparat bis in den Hals ins Wasserbad, lässt ihn 15 Minuten stehen; nach 15 Minuten wird er herausgenommen, rasch mit Tuch, Filtrierpapier getrocknet, mit Asbestpapier, Tuch umhüllt; man schüttelt den geschlossenen

[1]) Der Apparat wurde diesen Forderungen entsprechend sehr gut vom Glasbläser Götze in Leipzig verfertigt.

Apparat kräftig und rasch, bringt ihn wieder auf eine Zeit ins Wasserbad, trocknet, umhüllt ihn wie oben angegeben, schüttelt den gut geschlossenen Apparat wieder mehrere Minuten — diese Zeit genügt, um den Dampfdruck des Broms auf sein Maximum zu bringen. Hier muss besonders Sorge dafür getragen werden, dass keine Tropfen in den Öffnungen oder in dem oberen Teil des hohlen Hahnes, oder im Röhrchen E haften bleiben; gewöhnlich gelingt es in diesem Falle, durch ein paarmaliges Schütteln die Tropfen zu beseitigen, sonst ist es ratsam den Versuch aufs neue anzufangen. Man bringt nun wieder den Apparat in das Wasserbad, lässt ihn während einer Zeit (bei meinen Versuchen 15 Minuten) stehen, damit die Flüssigkeiten von den Wänden des oberen Teiles des Apparates in den unteren Teil C herabfliessen, trägt Sorge dafür, dass keine Tröpfchen im oberen Teile des Apparates haften bleiben, schliesst den oberen Teil B von dem unteren C ab, verbindet den Apparat mit einem System von mehreren Drechselschen Waschflaschen, die mit konzentrierter Lösung von Jodkalium beschickt sind und saugt durch die Röhrchen E und D den Bromdampf sozusagen im Luftstrom mittelst Saugpumpe ab. Durch Titration des in den Drechselschen Flaschen ausgeschiedenen Jods bestimmt man die abgesaugte Brommenge; die etwa noch in den benetzenden Flüssigkeiten des oberen Teiles des Apparates zurückgebliebenen kleinen Mengen werden nachträglich bestimmt, indem man das Innere des oberen Teiles des Apparates und den hohlen Hahn K sorgfältig ausspült, bis zu 100 cc verdünnt, und in 30-40 cc dieser Lösung durch Titration die Brommenge bestimmt; die übrigen 60 oder 70 cc werden nun auf ihren Gehalt an Säure oder Salzen durch Titration genau untersucht, um die Menge der im oberen Teile des Apparates durch Adhäsion zurückgebliebenen Flüssigkeit und die in diesen aufgelöst gewesene Brommenge genau zu kennen. Ist die gesamte gefundene Brommenge gleich A, die in den adhärierenden Flüssigkeiten aufgelöst gewesene Brommenge gleich B, so ist die als Dampf im oberen Teile des Apparates gemessene Brommenge, — und dieses ist ja, was wir bei jedem Versuche zu bestimmen haben — gleich $A - B$.

2. Die Untersuchung nach der chemischen Methode.

Die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Wasser in Brom geschah in folgender Weise: Man verbindet eine Drechselsche Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure mit einem Rohr, welches mit P_2O_5 beschickt und von beiden Seiten zu engen Röhren ausgezogen ist, dieses mit einem Liebigschen Apparat (zur Aufnahme des Broms); diesen verbindet man wieder mit einem gewogenen Rohr mit P_2O_5, diesem

Rohre folgt ein zweites Rohr mit P_2O_5, dann zwei Drechselsche Flaschen mit konzentrierter Kalilauge (zum Auffangen des Bromdampfes), welche ihrerseits mit der Saugpumpe verbunden sind. Mittelst der Saugpumpe lässt man einen durch die konzentrierte Schwefelsäure und P_2O_5 getrockneten Luftstrom durch den leeren Liebigschen Apparat streichen, schliesst ihn gut mit Stöpseln und wägt; man bringt nun in den Apparat möglichst rasch (unter entsprechenden Schutzmassregeln) 40—60 g Brom, welches bei 22° mit Wasser gesättigt wurde, schaltet wieder den Apparat in das obige System zurück hinein, und lässt das Brom in dem langsamen trocknen Luftstrom (wie bei organischen Analysen) verdampfen, das gewogene Rohr mit P_2O_5 zieht dabei dem durchstreichenden Bromdampf das Wasser ab, und der Bromdampf selbst wird, um seine schädliche Wirkung zu vermeiden, in den beiden Flaschen mit konzentrierter Kalilauge aufgefangen. Nachdem alles Brom verdampft ist, lässt man nach $^1/_2$ bis 1 Stunde den trocknen Luftstrom durch den Liebigschen Apparat weiter streichen, um das etwaige im Apparate noch zurückgebliebene Wasser zu verdampfen und im gewogenen Rohre mit P_2O_5 aufzufangen. Die Gewichtszunahme des gewogenen Rohres mit P_2O_5 giebt die im genommenen Brom vorhanden gewesene Wassermenge an. Während des Versuches muss die Systemvorrichtung mit Tuch bedeckt, vor dem Sonnenlichte geschützt werden, damit Brom auf das in ihm aufgelöste Wasser nicht einwirkt.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen von Säuren oder Salzen in Brom haben wir keine gute Methode; die von mir angewandte bestand in folgendem: In ein mit 100 cc Wasser zusammen abgewogenes Gefäss wurde eine Menge des flüssigen Broms (aus dem System Brom und konzentrierter SO_4H_2, oder Brom und eine Salz- resp. Säurelösung, nachdem es bei 22° den Zustand des Gleichgewichts erreicht hat) hineingebracht, das Gefäss wieder gewogen und so die genommene Brommenge bestimmt. Durch kräftiges Schütteln geht fast die ganze Säure- resp. Salzmenge aus dem Brom in das Wasser über; man bestimmt dann den Gehalt des Wassers an Brom und Säure (resp. Salzen) und berechnet dann die in einer gegebenen Menge Brom vorhanden gewesene Menge dieser letzteren.

Ich teile nun die experimentellen Resultate mit, wie sie sich bei einigen Systemen ergaben; dadurch haben wir eine mit grosser Annäherung experimentell durchgeführte Bestätigung des früher besprochenen Salzes gewonnen.

Bringt man Brom und Wasser zusammen, so bildet sich ein hetero-

genes System von drei Teilen oder Schichten, und jeder einzelne Teil enthält dieselben Stoffe: die unterste Schicht besteht fast ausschliesslich aus Brom, in welchem nur wenig Wasser aufgelöst ist, die nächste besteht fast ausschliesslich aus Wasser, in welchem nur wenig Brom aufgelöst ist, die dritte Schicht ist die Dampfschicht aus Brom- und Wasserdampf. Ebenso bildet sich beim Zusammenbringen von Brom mit einer Säuresalzlösung oder mit konzentrierter SO_4H_2 ein System von drei Teilen; zwei Teile — die Lösungsmittel — enthalten immer alle im System vorhandene Stoffe, dagegen gehen in den Dampfraum nur die flüchtigen Stoffe über.

Wie oben schon erörtert wurde, haben wir bei den Systemen die Anzahl der im Brom gelösten Moleküle anderer Stoffe des Systems oder den partiellen Dampfdruck des Broms zu bestimmen.

Brom und Wasser.

Nach der früher angegebenen chemischen Methode wurde in 36·7 g Brom 0·0168 g Wasser gefunden, also sind in 100 Mol. Brom beim Gleichgewichtszustande (22°) 0·4 Mol. Wasser aufgelöst.

Von der zur Titration bei allen Versuchen von mir angewendeten Lösung von unterschwefligsaurem Natron gab 1 cc $S_2O_3Na_2$ 0·01524 g Brom an. Die in dem oberen Teil bei den einzelnen Versuchen gefundene Menge Brom erforderte cc $S_2O_3Na_2$: 27·35; 27·2; 27·45; 27·15; 27·45; 27·25; 27·30; 27·45; 27·15; 27·75, also im Mittel: 27·32.

Die in dem Wasser, welches an die Wände des oberen Teiles des Apparates adhäriert, aufgelöst gewesene Brommenge konnte nicht genau und bei jedem Versuch einzeln für sich bestimmt werden. Die Korrektion kann daher nur mit einer Annäherung allgemein angewendet werden, indem man in Rücksicht zieht, dass von einer verdünnten (normalen) Bromwasserstofflösung, sowie von einer verdünnten (normalen) Schwefelsäurelösung (siehe unten) die Mengen der an die Wände des oberen Teiles des Apparates adhärierenden Flüssigkeiten 0·13 — 0·18 cc und 0·14 — 0·20 cc ausmachen, ungeachtet, dass die erste in 1 cc 0·244045 g Brom und die zweite nur 0·029314 g Brom aufgelöst enthält. Die Korrektion für die adhärierende Wassermenge wird wohl auch zwischen 0·13 und 0·2 cc liegen; und da 1 cc des Wassers beim Gleichgewichtszustande (22°), wie direkte Versuche gezeigt haben, genau 2·27 cc $S_2O_3Na_2$-Lösung erforderten, so bildet die Korrektion einen Wert 0·29 bis 0·45 cc $S_2O_3Na_2$, also liegt der korrigierte Wert für die im oberen Teile des Apparates vorhanden gewesene Brommenge zwischen **26·87** und **27·03** cc $S_2O_3Na_2$.

Brom und konzentrierte Schwefelsäure.

Das spezifische Gewicht der von mir genommenen konzentrierten Schwefelsäure wurde bei 22° zu 1·834 gefunden, sie war also 96prozentig.

Die Menge Schwefelsäure und Wasser, welche in Brom aufgelöst sein können, ist ausserordentlich gering, die oben angegebenen chemischen Methoden eigneten sich wenig zu der Bestimmung derselben.

Die gesamte im oberen Teile des Apparates gefundene Brommenge erforderte: 27·40; 27·25; 27·35; 27·43; 27·25; 27·27; 27·35 cc $S_2O_3Na_2$, also im Mittel: 27·33 cc.

Die nach dem Absaugen des Broms auf den Wänden des Apparates zurückgebliebene Menge konzentrierter Schwefelsäure erforderte 81·11 cc $^1/_{10}$-normaler oder 8·11 cc normales Barytwasser, ist also = 0·4379 g reiner Schwefelsäure. Da nun 1 cc derselben 1·7606 g reiner Schwefelsäure enthält und direkte Versuche gezeigt haben, dass beim Gleichgewichte (22°) 1 cc konzentrierte Schwefelsäure 1·2 cc $S_2O_3Na_2$ erfordert, so ist die Korrektion gleich 0·3 cc zu setzen, und der korrigierte Wert für die Menge des Bromdampfes ist = **27·03** cc.

Brom und Bromwasserstoff in Wasser.

a. Die von mir angewendete wässerige Bromwasserstofflösung enthielt 5 Mol. Bromwasserstoff auf 100 Mol. Wasser, und ihr spezifisches Gewicht wurde bei 22° mit dem Pyknometer zu 1·1387 bestimmt. Beim Zufügen von Brom findet Kontraktion statt, und das spezifische Gewicht der mit Brom bei 22° gesättigten Bromwasserstoff-Wasser-Lösung wurde bei 22° zu 1·5695 bestimmt. Bei einer quantitativen Untersuchung ergab auch in 1 cc der Bromwasserstoff-Brom-Wasser-Lösung (bei 22°): 0·6499 g Brom (da die Titration 42·648 cc $S_2O_3Na_2$ erfordert); 0·7511 g Wasser und 0·1685 g Bromwasserstoff.

Beim Ausschütteln von 54·77 g Brom mit 80 cc Wasser erforderten 10 cc des Wassers, nachdem das aufgenommene Brom mit $S_2O_3Na_2$ titriert wurde, noch 0·8 — 0·9 cc normales Alkali, also kommt auf 100 Mol. Brom ca. 0·2 Mol. Bromwasserstoff.

Bei der Untersuchung des Wassergehaltes wurde etwas weniger, also 0·4 Mol. Wasser in Brom gefunden.

Da die Menge des in der Bromwasserstoff-Wasser-Lösung aufgelösten Brom gross war, so musste hier die Korrektion (infolge der mit der adhärierenden Flüssigkeit aufgelösten Brommenge) bei jedem einzelnen Versuche für sich bestimmt werden, da kleine Unterschiede in

den adhärierenden Flüssigkeiten beträchtliche Unterschiede in der gefundenen Brommenge ergeben mussten. Die auf den Wänden des oberen Teiles des Apparates nach dem Absaugen des Broms zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zu diesem Zwecke bei jedem einzelnen Versuche auf ihren Gehalt an Bromwasserstoff und an etwaigem noch zurückgebliebenem Brom untersucht. Die Anzahl cc von der von mir hier (wie bei der Untersuchung anderer Säuren) angewendeten Barytlösung musste mit dem Faktor 1·545 multipliziert werden, um die Anzahl cc $^1/_{10}$-normaler Barytlösung anzugeben, und 20·8 cc $^1/_{10}$-normales Baryt giebt 1 cc H_2O-Br-BrH-Lösung, d. h. 0·64996 g Brom an, und dieser letzteren entspricht 42·648 cc meiner $S_2O_3Na_2$-Lösung.

Die gesamte Brommenge erforderte cc $S_2O_3Na_2$	Das in der adhärierenden Flüssigkeit befindliche BrH erforderte cc Baryt	Die gefundene BrH-Menge giebt cc $S_2O_3Na_2$ an	Also der Bromdampf selbst erforderte cc $S_2O_3Na_2$
31·10 cc	1·15 cc	3·64 cc	27·46 cc
31·80	1·5	4·75	27·05
31·80	1·4	4·43	27·37
30·64	1·05	3·33	27·31
30·10	1·2	3·8	27·30
31·56	1·4	4·43	27·13
31·55	1·35	4·28	27·37
30·90	1·2	3·80	27·10
30·65	1·15	3·64	27·11
31·20	1·20	3·80	27·40
31·00	1·30	4·12	26·98
			27·23

Die Zahlen sind etwas zu hoch ausgefallen, denn es war zu erwarten, dass sie um ca. 0·6 % kleiner sein werden, als beim Brom und konzentrierten SO_4H_2; es ist aber nicht zu vergessen, dass die Zahlen hier ein Resultat mehrfacher Berechnung sind, und dass hier 0·05 cc Baryt (und genauer können wir nicht ablesen) schon über 0·15 cc $S_2O_3Na_2$ angiebt.

b. Die hier benutzte Lösung enthielt 1 Mol. BrH im Liter, war also „normal“. Das spezifische Gewicht bei 22° wurde zu 1·05254 bestimmt. Das spezifische Gewicht der mit Brom bei 22° gesättigten BrH-Wasser-Lösung wurde bei 22° zu 1·22273 gefunden. In 1 cc der BrH-Br-Wasser-Lösung ergab sich bei der Untersuchung: 0·2440 g Brom, 0·07528 g Bromwasserstoff und 0·9034 g Wasser.

Die in Brom gefundene Wassermenge war ca. 0·4 Molek., und die gefundene Bromwasserstoffmenge war 0·1—0·2 Molek., was dafür spricht, dass man auf diese Methode der Bromwasserstoffbestimmung in Brom sich nicht verlassen darf, wenn man die kleinen Werte genau bestimmen will

(namentlich wirkt das Brom auf das Wasser ein); jedenfalls kann die Menge des Bromwasserstoffs kleiner, aber nicht grösser sein. Die erhaltenen Resultate sind:

$S_2O_3Na_2$	Baryt	$S_2O_3Na_2$	$S_2O_3Na_2$
29·60 cc	1·05 cc	2·67 cc	26·93 cc
29·10	0·95	2·53	26·57
29·55	1·05	2·67	26·88
29·45	0·80	2·13	27·32
29·60	0·85	2·26	27·34
29·65	1·00	2·66	26·99
29·50	0·80	2·13	27·37
			27·07

Brom und verdünnte Schwefelsäure (1 Molekül im Liter).

Es wurde 1 Molekül Schwefelsäure im Liter Wasser genommen, das spezifische Gewicht bei 22° wurde zu 1·05754 bestimmt. Mit Brom bei 22° gesättigt, ist das spezifische Gewicht bei 22° zu 1·07670 gefunden. Bei der Untersuchung ergab sich in 1 cc der SO_4H_2-Br-Wasser-Lösung: 0·02931 g Brom (entspricht 1·9235 cc $S_2O_3Na_2$), 0·0978 g SO_4H_2, 0·9496 Wasser.

Das in Brom aufgelöste Wasser machte ca. 0·4 Molekül aus, die Menge der Schwefelsäure wurde nicht bestimmt, da sie sehr klein sein musste (siehe Brom und konzentrierte Schwefelsäure). Die bei der Untersuchung des Broms im Dampfraume erhaltenen Resultate:

$S_2O_3Na_2$	Baryt	$S_2O_3Na_2$	$S_2O_3Na_2$
27·2 cc	4·0 cc	0·384 cc	26·82 cc
27·25	3·4	0·327	26·92
27·4	3·6	0·346	27·05
27·3	2·8	0·269	27·03
27·35	4·1	0·394	26·96
27·4	4·0	0·384	27·02
			26·97

Brom und Bromkaliumwasser.

Die von mir hier genommene Lösung enthielt 1 Molekül Bromkalium im Liter Wasser. Das spezifische Gewicht bei 22° ist zu 1·07807 bestimmt. Beim Sättigen mit Brom bei 22° ist das spezifische Gewicht bei 22° zu 1·22072 gefunden worden. In 1 cc der schliesslichen Lösung ergab sich bei der Untersuchung: 0·21031 g Brom (erforderte 13·39 cc $S_2O_3Na_2$), 0·11151 g BrK und 0·8989 g Wasser.

Die im Brom gefundene Wassermenge war 0·3 — 0·4 Mol. Die Menge des im Brom aufgelösten Bromkaliums wurde nicht untersucht,

da es von vorneherein klar war, dass BrK sich weniger in Brom auflösen kann, als Bromwasserstoff, und die Menge dieses letzteren ist auch schon eine sehr geringe.

Die Untersuchung der Brommenge, welche dem Bromdampfe im oberen Teile des Apparates zukommt, wurde hier in ähnlicher Weise, wie früher, bei jedem einzelnen Versuche ausgeführt: nach dem Absaugen des Broms aus dem oberen Teile des Apparates wurde dieser sorgfältig ausgespült, zuerst mit Silberlösung (1 cc enthielt 0·011308 g NO_3Ag) bis zur Entfärbung titriert (unter Benutzung der Tüpfelmethode mit JK-Stärkepapier; einige Tropfen der NO_3Ag-Lösung genügten, um das noch zurückgebliebene Brom zu binden) und auf diese Weise das noch in der adhärierenden Flüssigkeit gelöst gebliebene freie Brom bestimmt (sie waren immer sehr klein, da 21 Tropfen NO_3Ag-Lösung = 0·7 cc NO_3Ag-Lösung und 1 cc NO_3Ag-Lösung giebt $^1/_3$ cc $S_2O_3Na_2$ an); diese Brommenge, in cc $S_2O_3Na_2$-Lösung ausgedrückt, wird zu der abgesaugten Brommenge, auch in cc $S_2O_3Na_2$-Lösung ausgedrückt, addiert. Zur weiteren Bestimmung der in der adhärierenden Flüssigkeit gelösten Menge des Bromkaliums fügt man 1 cc Silberlösung hinzu und titriert mit Rodanammonium zurück (1 cc des Rodanammoniums gab 1·441 cc der Silberlösung an); die auf diese Weise für das Bromkalium erhaltenen cc Silberlösung gestatten nun in sehr einfacher Weise die Korrektion zu berechnen, da 1 cc Silberlösung oder 0·011308 g NO_3Ag 0·072 cc der BrK-Br-Wasser-Lösung, also 0.0725×0.21031 g Brom oder 0.0725×13.39 cc $S_2O_3Na_2$ angiebt. Zieht man die so erhaltene cc $S_2O_3Na_2$-Lösung von derjenigen, welche der gesamten Brommenge entsprechen, ab, so erhalten wir die Anzahl cc der $S_2O_3Na_2$-Lösung, die dem Bromdampfe allein zukommen.

Die über den Bromdampf gemachten Beobachtungen sind:

Die abgesaugte Brommenge erf. cc $S_2O_3Na_2$	Das in der adhärierenden Flüssigkeit nach Absaugung noch zurückgebliebene Brom	Die gesamte Brommenge erfordert cc $S_2O_3Na_2$	Das BrK erfordert cc NO_3Ag	und diese mit 0,072.13,39 = cc $S_2O_3Na_2$ = Korrektion	Der Bromdampf erfordert cc $S_2O_3Na_2$
29·9	0·22 NO_3Ag = 0·07 $S_2O_3Na_2$	29·97	2·848	2·76	27·22
29·45	0·22 NO_3Ag = 0·07 $S_2O_3Na_2$	29·52	2·595	2·52	27·00
29·35	0·22 NO_3Ag = 0·07 $S_2O_3Na_2$	29·42	2·543	2·47	26·95
(29·7)	0·38 NO_3Ag = 0·13 $S_2O_3Na_2$	29·83	3·657	3·55	(26·28)
29·15	0·14 NO_3Ag = 0·05 $S_2O_3Na_2$	29·20	2·44	2·37	26·83
30·65	0·38 NO_3Ag = 0·13 $S_2O_3Na_2$	30·78	4·03	3·95	26·86
					(26·85) **26·97**

Brom und Bromkadmiumwasser.

Die Bromkadmiumlösung enthielt 1 Molekül Bromkadmium im Liter; das spezifische Gewicht bei 22° wurde zu 1·17742 bestimmt; mit Brom bei 22° gesättigt, ist das spezifische Gewicht bei 22° zu 1·28310 gefunden. In 1 cc der Bromkadmium-Brom-Wasser-Lösung wurden bei der Untersuchung gefunden: 0·1501 g Brom und (nach den spezifischen Gewicht. berechnet) 0·26113 g Bromkadmium und 0·87184 g Wasser. Die Menge des im Brom aufgelösten Wassers und Bromkadmiums wurde nicht näher bestimmt.

Die über den Bromdampf gemachten Beobachtungen sind folgende[1]):

$S_2O_3Na_2$			Das Br_2Cd erfordert cc NO_3Ag	Mit 0.340 multipliziert = cc $S_2O_3Na_2$ = Korrektion	Der Bromdampf erfordert cc $S_2O_3Na_2$
28·45	0·14 NO_3Ag = 0·05 $S_2O_3Na_2$	28·50	3·47	1·18	27·32
28·50	0·21 NO_3Ag = 0·07 $S_2O_3Na_2$	28·57	4·93	1·67	26·90
28·60	0·14 NO_3Ag = 0·05 $S_2O_3Na_2$	28·65	3·88	1·33	27·32
28·52	0·30 NO_3Ag = 0·1 $S_2O_3Na_2$	28·62	4·15	1·41	27·21
28·70	0·30 NO_3Ag = 0·1 $S_2O_3Na_2$	28·10	4·15	1·41	26·79
28·50	0·14 NO_3Ag = 0·05 $S_2O_3Na_2$	28·55	3·08	1·05	27·50
					27·17

Wir stellen nun die Systeme zusammen:

Systeme	1. Schicht	Der Bromdampf zur 2. Schicht erf. cc $S_2O_3Na_2$	III. Schicht und ihre Zusammensetzung
1. Brom und Wasser	Brom und 0·3—0·6 Mol. der anderen in der 3. Schicht angegebenen Stoffe	26·87—27·03	in 1 cc: 0·0346 g Brom und ca. 1 g Wasser
2. Brom und konzentrierte SO_4H_2 (96 %)		27·03	in 1 cc: 0·018 g Brom
3. Brom und BrH-Wasser (5 Mol.: 100 Mol.)		27·23	in 1 cc: 0·6499 g Brom + 0·1685 g BrH + 0·7511 g Wasser
4. Brom und BrH-Wasser (1 Mol. im Liter)		27·07	in 1 cc: 0·2440 g Brom + 0·07528 g BrH + 0·90340 g Wasser
5. Brom und SO_4H_2-Wasser (1 Mol. im Liter)		26·97	in 1 cc: 0·029314 g Brom + 0·09784 g SO_3H_2 + 0·94955 g Wasser
6. Brom und BrK-Wasser (1 Mol. im Liter)		26·97	in 1 cc: 0·11151 g Brom + 0·11751 g BrK + 0·8989 g Wasser
7. Brom und Br_2Cd-Wasser (1 Mol. im Liter)		27·17	in 1 cc: 0·150129 g Brom + 0·26113 g Br_2Cd + 0·87184 g Wasser

[1]) 1 cc NO_3Ag-Lösung entspricht 0·009013 g $CdBr_2$

Wir haben hier eine Reihe von verschiedenen heterogenen Systemen im Gleichgewichtszustande. Nach Gibbs ist das chemische Potential oder die Intensitätsgrösse eines jeden Bestandteils (also z. B. des Broms) in allen Teilen des Systems (also in I., II. und III. Schicht) beim Gleichgewichtszustande von demselben Wert, also $i_I = i_{II} = i_{III}$, oder $i_I = i_{II}$, $i_I = i_{III}$, $i_{II} = i_{III}$, und aus zwei dieser Gleichungen folgt die beliebige dritte Gleichung oder, was dasselbe: zwei Intensitäten, die einzeln einer dritten gleich sind, müssen auch untereinander gleich sein. So lange wir aber mit einem einzigen System zu thun haben, ziehen wir diese Folgerung aus dem Satze von Gibbs über das Potential, ohne ihn jedoch experimentell bekräftigen oder entkräften zu können. Wir haben nun verschiedene Systeme gewählt und nur Sorge getragen, dass in einem Teile der Systeme (in I) ein gemeinsamer Stoff dasselbe Potential hat (das Brom), und es ergab sich, dass bei allen Systemen, so verschieden sie auch zusammengesetzt sind, das Potential desselben allgemeinen Bestandteils (Broms) auch in der anderen Schicht (II) von demselben Werte ist, indem bei derselben Temperatur der Bromdampf dieselbe Konzentration (Volumenergie auf Mengeneinheit Substanz) besitzt.

Ohne sogar den Satz von Gibbs über das Potential zu Hilfe zu ziehen, nur unter der Annahme, dass ein und derselbe Stoff in identischen Zuständen dieselbe Intensität besitzt, dürfen wir nun wohl sagen, dass der Ostwaldsche Satz: zwei Intensitäten, die mit einer dritten im Gleichgewichte stehen, auch miteinander im Gleichgewichte sich befinden, als experimentell illustriert und bestätigt anzusehen ist. Wir schliessen nun weiter auf Grund dieses Satzes: da die Intensität des Broms in III mit der Intensität des Broms in I und II im Gleichgewichte sich befinden, und diese in allen I sowie in allen II von demselben Werte ist, so wird auch die Intensität des Broms in III bei allen Systemen einander gleich, obwohl die Mengen des in diesen Teilen (III) aufgelösten Broms sehr weit voneinander differieren.

Der obige Satz, sowie die von ihm gezogene Schlussfolgerung (über III) müssen angenommen werden, denn in anderem Falle kommen wir, wie es klar auf der Hand liegt, zu einem Perpetuum Mobile.

B. Die hier vorgeführten Beobachtungen gestatten nun weitere Schlüsse zu ziehen und weitere Gesichtspunkte über die Konstitution der Lösungen zu gewinnen.

Nach dem Gesetze von Henry muss das Verhältnis der Konzentration des Broms im Dampfraume und im Lösungsmittel konstant bleiben, folglich muss die Konzentration des Broms im Lösungsmittel

Wasser (π) bei der Einführung von fremden Stoffen (wie *BrK*, *BrH* u. s. w.) in das System (Brom und Wasser) ebenso abnehmen, wie der Dampfdruck des Broms. Da nun der partielle Dampfdruck des Broms (p) gleich ist der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels Brom in der Volumeinheit (N) dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit (also $N + a + n$, wo a die in der Volumeneinheit des Broms aufgelösten Moleküle des Wassers und n die in der Volumeneinheit des Broms aufgelösten Moleküle der eingeführten fremden Stoffe), so haben wir vor und nach der Einführung der fremden Stoffe die Gleichungen:

$$\frac{N}{N+a} = p = \pi \,.\, k \text{ (wo } k \text{ die Absorptionskonstante ist)}$$

und $$\frac{N_1}{N_1 + a_1 + n} = p_1 = \pi_1 \,.\, k.$$

In unserem speziellen Fall, wo a sowie $a_1 + n$ gegen N und N_1 sehr klein ist (wie oben nachgewiesen, erreicht a_1 sowie $a_1 + n$ kaum den Wert von 0·4 Mol.), ist $\frac{N}{N+a} = \frac{N_1}{N_1 + a_1 + n}$ zu setzen, und $p = p_1$ und $\pi = \pi_1$ sind, d. h. der Dampfdruck des Broms, sowie die Konzentration des Broms im Lösungsmittel Wasser muss vor und nach der Einführung von fremden Stoffen (*BrK*, *BrH* u. s. w.) so gut wie unverändert bleiben. Dass mit den Dampfdrucken des Broms das auch der Fall ist, wurde schon oben durch die direkten Messungen der partiellen Dampfdrucke des Broms bestätigt; dagegen ergab sich bei den obigen Versuchen, dass die in 1 ccm des Wassers aufgelöste Menge des Broms zwischen 0·0346 bis 0·6449 variierte. Nach dem Gesetze von Dalton-Berthelot ist bei einer gegebenen Temperatur das Teilungsverhältnis für eine jede Molekülgattung im Lösungsmittel und in dem damit im Gleichgewichte befindlichen Gasraume oder in zwei Lösungsmitteln (siehe auch den „Verteilungssatz" von Nernst, Diese Zeitschr. 8) konstant und unabhängig davon, ob und welche andere Molekülgattungen ausserdem im Systeme noch vorhanden sind, so dass es den Anschein bekommen könnte, als sollte das Henrysche Gesetz bei den obigen Systemen nicht mehr gelten. Indessen ist das Dalton-Berthelotsche Gesetz implicite erstens an die Bedingung gebunden, dass durch die Einführung von fremden Stoffen in das System die Natur der Lösungsmittel, welche das System bilden, sich nicht ändert, und zweitens ist das Dalton-Berthelotsche Gesetz für den Gleichgewichtszustand aufgestellt und sagt uns nichts über diejenigen Prozesse aus, welche vor dem Eintreten des Gleichgewichtszustandes im Systeme stattfinden; vielmehr besagt uns das Gesetz, dass das Teilungsverhältnis

einer gegebenen Molekülgattung dieselbe bleiben wird, mögen die anderen im Systeme vorhandenen Molekülgattungen dieselben bleiben oder durch irgend welche Prozesse andere werden. Wir haben nun auch dementsprechend folgende zwei Fälle einer näheren Betrachtung zu unterziehen:

I. Der eingeführte fremde Stoff wirkt auf die in dem gegebenen Lösungsmittel (Wasser) aufgelösten Moleküle des anderen Lösungsmittels (Broms) chemisch ein:

Dieses wird nun in der Weise geschehen, dass der eingeführte Stoff und die aufgelösten Moleküle des Lösungsmittels (Broms) eine oder mehrere Arten von Verbindungen geben werden, welche weder der eingeführte fremde Stoff selbst, noch die aufgelösten Moleküle des Broms selbst sein können; ob die neu entstandenen Moleküle teilweise elektrolytisch dissociiert oder nichtdissociiert sein werden, das wird von der Natur des Lösungsmittels und der neu entstandenen Moleküle abhängen; jedenfalls werden sie sich, nachdem die eingeführten fremden Stoffe und die aufgelösten Moleküle des Lösungsmittels (Broms) ihre chemische Einwirkung aufeinander unter den gegebenen Umständen vollständig ausgeübt haben, gegenüber den im Lösungsmittel Wasser noch frei bleibenden gelösten Molekülen des Broms so verhalten, wie die anderen indifferenten aufgelösten Körper. — Das Dalton-Berthelotsche Gesetz wird auch in diesem Falle weiter bestehen, und die freie, nichtgebundene Menge des aufgelösten Lösungsmittels Brom wird in diesen Systemen nach den obigen Erörterungen nach wie vor der Einführung von fremden Stoffen so gut wie dieselbe bleiben. Kennen wir die Gesamtmenge des aufgelösten Broms und den freien Anteil desselben, so kennen wir auch den chemisch gebundenen Teil derselben. Ich führe hier nun einige Fälle der vermehrten Löslichkeit des Broms im Wasser, wie sie sich bei den oben anlässlich des chemischen Potentials angestellten Versuchen ergeben haben (für 22°), an:

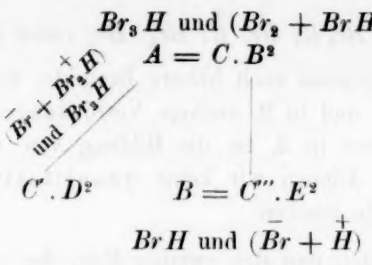
	Das System	Die im Wasser aufgelösten Stoffe vor dem Zusammenbringen mit dem flüssigen Brom	Die in 1 cc Wasser aufgel. Menge des Broms in g	Die bei allen Systemen in 1 cc des Wassers aufgel. Menge des freien Broms in g	Die in 1 cc des Wassers chemisch gebund. Menge des Broms in g	Die auf Grund der spez. Gew. in 1 cc des Wassers gef. Menge der aufgelösten fremden Stoffe	Die Anzahl gebund. Mol. des Broms in 1 cc des Lösungswassers	Die Anzahl Moleküle des fremden Stoffes in 1 cc des Lösungswassers
I.	Brom und Wasser	Flüss. Brom	0·0346 g	0·0346 g				
II.		5 Mol. *BrH* auf 100 Mol. Wasser	0·6499		0·6153 g	*BrH* = 0·1685 g	0·0038546	0·002080
III.		1 Mol. *BrH* im Liter Wasser	0·2440		0·2094	*BrH* = 0·075 g	0·0013169	0·000930
IV.		1 Mol. *BrK* im Liter Wasser	0·2103		0·1757	*BrK* = 0·1115 g	0·001105	0·000937
V.		1 Mol. Br_2Cd im Liter Wasser	0·1501		0·1155	Br_2Cd = 0·2611 g	0·000939	0·000962

Aus dieser Tabelle folgt:

1. Ein Molekül Bromkadmium bindet fast ein Molekül Brom. Es bildet sich folglich die Verbindung $Br_4 Cd$. Das Vorhandensein von $Br_2 Cd$ in der Lösung folgt aus der Tabelle unmittelbar, wird aber später noch eine weitere Begründung finden. Auch ist die Bildung von $Br_6 Cd$ u. s. w. möglich.

2. Auf ein Molekül Bromkalium und Bromwasserstoff kommt mehr als ein Molekül und weniger als zwei Moleküle Brom: es müssen also ausser $BrH.Br_2$ und $BrK.Br_2$ noch $BrH.Br_4$ und $BrK.Br_4$ in der Lösung entstehen. Dass auch BrH und BrK sich weiter noch in der Lösung vorfinden, wird bald erörtert werden; es ist ausserdem wahrscheinlich, dass noch höhere Bromide, wie $BrH.Br_6$, $BrK.Br_6$ u. s. w. sich bilden.

Dass in der Lösung (z. B. des BrH) noch höhere Bromide (wie $BrH.Br_6$ u. s. w.) sich bilden, als das aus der aufgenommenen Brommenge direkt hervorgeht, und dass die Bromide, wie $BrH.Br_2$, $BrH.Br_4$ u. s. w. in der wässerigen Lösung ihrerseits sich wieder elektrolytisch dissociieren, kann von vorneherein als wahrscheinlich angesehen werden; einen strikten Beweis dafür aber erhalten wir in der oben angeführten Thatsache, dass die konzentriertere Bromwasserstofflösung eine viel grössere Menge Brom bindet, als die verdünntere. Wir können hier nicht dieses nur auf den Dissociationsgrad der Stoffe allein zurückführen (ein dissociiertes und nichtdissociiertes Molekül hat ja dieselbe Menge Brom aufgenommen), sondern wir müssen annehmen, dass bei der konzentrierteren Bromwasserstofflösung sich entsprechend mehr von den höheren Bromiden gebildet haben, als in der verdünnteren. Diese Thatsache enthält folgende theoretische Begründung: Bei der Einwirkung von Brom auf BrK bildet sich $BrK.Br_2$, $Br_3K.Br_2$ u. s. w., und anderseits zerfallen $Br_2.BrK$ u. s. w. im Wasser in Br_2 und BrK, d. h. die aufgelösten Moleküle des BrK und des Broms des Br_3K und des Broms u. s. w. sind miteinander durch die Gasgleichung $\frac{A}{B_2} = K$ verbunden. Ausserdem werden die einzelnen Verbindungen im Lösungsmittel Wasser elektrolytisch dissociiert, und die elektrolytisch dissociierten und nichtdissociierten Moleküle einer einzelnen Verbindung sind wieder durch die Gasgleichung $\frac{A}{B^2} = K$ verbunden. Schematisch ausgedrückt wird es sein:



Ist der Wert von A (Br_3H) infolge der weiteren Auflösung von BrH auf den Wert mA gestiegen ($m > 1$), so ist B (BrH oder Br_2) auf den Wert $\sqrt{m}.B$, D ($\overset{-}{Br}$ und $\overset{+}{Br_2}H$) auf den Wert $\sqrt{m}.D$, E ($\overset{-}{Br} + \overset{+}{H}$) auf den Werth $\sqrt[4]{m}.E$ gestiegen. Also haben wir in der verdünnten Lösung: A nichtdissociierte, D elektrolytisch dissociierte Moleküle des Br_3H, und auch B nichtdissociierte, E elektrolytisch dissociierte Moleküle des BrH; in der konzentrierten Lösung haben wir: $m.A$ nichtdissociierte, $\sqrt{m}D$ dissociierte Moleküle des BrH und $\sqrt{m}B$ nichtdissociierte, $\sqrt[4]{m}E$ dissociierte Moleküle des BrH. Während der Wert von Br_3H in der konzentrierten Lösung von dem Werte $A + D$ auf den Wert $m.A + \sqrt{m}D$ $\left(> \sqrt{m}(A + D)\right)$ gestiegen ist, ist der Wert von BrH von $B + E$ auf den Wert $\sqrt{m}B + \sqrt[4]{m}E$ (also $< \sqrt{m}(B + E)$ gestiegen, d. h. mit Steigerung der Konzentration ($m > 1$) muss mehr von den höheren Bromiden sich bilden, als bei den verdünnteren, und dieses wurde auch durch den obigen Versuch ganz unzweifelhaft bestätigt. Der obige Versuch hat somit den Beweis erbracht, dass wir hier mit einer elektrolytischen und nichtelektrolytischen Dissociation zu thun haben, und wir können den Satz allgemein derart aussprechen, dass, wo mehrere Moleküle zu höheren Molekülen sich vereinigen, wir mit einer nichtelektrolytischen Dissociation zu thun haben, welche durch die Gasgleichung geregelt ist.

Daraus folgt, dass nie alles BrH, BrK u. s. w. sich vollständig in höhere Bromide verwandeln kann, sondern dass immer mehr oder weniger vom BrH, BrK in der Lösung unverändert bleiben muss.

Nach den obigen Erörterungen ist anzunehmen, dass wir in den Lösungen haben: in 5.: Br_2Cd; Br_4Cd; $\overset{-}{Br}$, $\overset{+}{Cd}$; $Cd\overset{+}{Br_3}$, $\overset{-}{Br}$ (oder $\overset{-}{Br_4}$, $\overset{+}{Cd}$) und möglicherweise auch Br_6Cd und seine Ionen u. s. w.;

in 4.: BrK; Br_3K; Br_5K; $\overset{-}{Br}$, $\overset{+}{K}$; $\overset{-}{Br_3}$, $\overset{-}{Br_5}$ (oder $\overset{-}{Br}$ und $\overset{+}{Br_2}K$, $\overset{-}{Br}$ und $\overset{+}{Br_4}K$), möglicherweise noch höhere Bromide, wie Br_7K und seine Ionen u. s. w.; in 3. und in 2. analoge Verbindungen, wie beim Bromkalium, und besonders in 2. ist die Bildung von Br_7H sehr wahrscheinlich. Dagegen können wir keine quantitative Angaben über alle diese Bestandteile machen.

II. Wir betrachten nun den zweiten Fall: der eingeführte fremde Körper wirkt auf das Lösungsmittel selbst ein:

Es wurde namentlich die bemerkenswerte Beobachtung gemacht (siehe oben), dass durch die Einführung von Schwefelsäure in das System Brom und Wasser, die von der Volumeinheit des Lösungsmittels Wassers beim Gleichgewichtszustande (22°) aufgenommene Menge des Broms beträchtllch kleiner wird; es ergab sich bei drei gleichzeitig (bei 22°) angestellten Versuchen mit jedem System:

System: 1 Mol. SO_4H_2 im Liter Wasser und Brom:

10 cc der wässerigen Lösung	19·24 cc $S_2O_3Na_2$-Lösung
erforderten für das aufgelöste Brom:	19·23 cc
	19·23 cc
	Mittel: 19·233 cc $S_2O_3Na_2$.

System: Reines Wasser und Brom:

10 cc erforderten	22·75 cc $S_2O_3Na_2$-Lösung
	22·65 cc
	22·70 cc
	Mittel: 22·70 cc $S_2O_3Na_2$.

Also schon bei einem Molekül Schwefelsäure ein Unterschied um 15 %.

Analoge Beobachtungen mit Schwefelsäurelösungen und einigen Salzlösungen, wie $ClNa$, SO_4Na_2 u. s. w., machte schon früher Setschenoff bei seinen Absorptionsversuchen mit der Kohlensäure (Ann. chim. et phys. XXV). Unser Versuch mit dem Brom zeigt uns nur mit grösserer Entschiedenheit, als die Versuche von Setschenoff selbst, dass die Verminderung der Absorption der Kohlensäure kaum noch darauf zurückgeführt werden kann, dass die Kohlensäure möglicherweise durch seine chemische Einwirkung auf die Salze auf diese oder andere Art den Absorptionskoëffizienten ändert. Vielmehr ist die bei Gelegenheit der Schwefelsäure und der wässerigen Lösungen der Schwefelsäure von Setschenoff ausgesprochene Annahme, dass die Schwefelsäure eine Hydration erleidet, durch unseren Versuch als weiter gestützt zu be-

trachten. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Schwefelsäure beim Auflösen in Wasser einen Teil des Wassers für sich in Anspruch nimmt, dass dasselbe wohl mehr oder weniger auch bei den anderen Fällen der verminderten Löslichkeit der Kohlensäure der Fall sein wird. Man kann aber nicht umhin darauf hinzuweisen, dass das Phänomen hier als ein komplizierteres sich ergeben kann, als man das auf den ersten Blick vermutet. Schon die Frage, in welcher Weise das sich infolge der Einführung von fremden Stoffen ändernde Volum des reinen Lösungsmittels auf die Änderung der Absorption hinwirken muss (und das muss ja der Fall sein), ist an sich ein ziemlich schweres, wenn auch interessantes Problem, welches seine theoretische und experimentelle Beantwortung noch erwartet; wir begnügen uns daher vor der Hand mit der kurzen Hinweisung auf die hier von uns gemachte Beobachtung.

Am Schlusse sei es mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor W. Ostwald für die vielfache Unterstützung während der Ausführung vorliegender experimenteller Untersuchung sowie für die Beförderung meiner theoretischen Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Januar 1893.

Nachtrag zu der Abhandlung von A. Weigle:

Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen[1]).

Von

Lothar Meyer.

Der Mitteilung der Weigleschen Versuche über die Bildung der Rosanilinsalze habe ich die von E. und O. Fischer aufgestellte Hypothese über die Atomverkettung der Fuchsine[2]) zu Grunde gelegt, nach welcher mit dem centralen *C*-Atome, statt des Hydroxyles, das *N*-Atom einer der Amidogruppen bei der Salzbildung sich verbinden soll. Diese bisher wohl ziemlich allgemein angenommene Auffassung hat mir nie recht einleuchten wollen. Nachdem meine Zweifel durch Bearbeitung der Weigleschen Untersuchung neu angeregt worden, waren wir gerade mit Versuchen zur Darstellung des bis jetzt nicht analysierten dreisäurigen Salzes beschäftigt, als Herr Rosenstiehl[3]) Analysen der dreisäurigen Chlor- und Bromwasserstoffsalze des *p*-Rosanilins und des Hexamethylrosanilins veröffentlichte, welche zeigen, dass diese Salze nicht drei, sondern vier Atome Chlor oder Brom enthalten, während sich in den entsprechenden Diamidoverbindungen ihrer drei statt zwei finden. Diese Thatsache kann wohl nicht anders gedeutet werden, als es durch ihren Entdecker geschieht, nämlich dahin, dass das Hydroxyl des Rosanilins durch Chlor ersetzt sei, so dass dem dreisäurigen Salze die Formel:

$$\begin{matrix} HCl\,NH_2 - C_6H_4 \\ HCl\,NH_2 - C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 - NH_2\,HCl \\ Cl \end{matrix}$$

zukommen würde. Wenn daraus Rosenstiehl weiter schliesst, dass auch den Fuchsinen die schon von A. W. Hofmann[4]) und V. von Richter[5]) angenommene Atomverkettung:

$$\begin{matrix} NH_2 - C_6H_4 \\ NH_2 - C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 - NH_2 \\ Cl \end{matrix}$$

[1]) Diese Zeitschrift **11**, 223. [2]) Lieb. Ann. **194**, 286. 1878.
[3]) Compt. rend. **116**, 194. 1893.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **18a**, 770. 1885.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **21b**, 2478. 1888.

beizulegen[1]), sie also nicht als salzsaure Salze von Aminen, sondern als Salzsäure-Ester amidierter tertiärer Alkohole anzusehen seien, so ist diese Folgerung zwar etwas weniger sicher; man kann aber nicht verkennen, dass dieser einfache Analogieschluss manches für sich hat. Auffallend bleibt allerdings, dass die Ester ungefärbter Karbinole, ohne irgend welche Ringschliessung zu enthalten, so kräftige Farbstoffe sein sollen. Doch wird man die Möglichkeit eines solchen Verhaltens wohl nicht unbedingt leugnen dürfen. Jedenfalls ist die Rosenstiehlsche Auffassung die einfachste unter allen möglichen.

In den folgenden Betrachtungen möchte ich zeigen, dass bei Annahme der besprochenen Ansicht über die Atomverkettung des Fuchsins die mitgeteilten Versuche zwar etwas anders, als geschehen ist, aufzufassen sind, sich aber ebenso ungezwungen deuten lassen.

Sind die Rosaniline amidierte tertiäre Alkohole und die Fuchsine ihre Chlorwasserstoffester, z. B.:

$(NH_2 - C_6H_4)_3 \equiv C - OH$ $\qquad$ $(NH_2 - C_6H_4)_3 \equiv C - Cl$

p-Rosanilin, $\qquad$ *p*-Fuchsin,

so ist es fast selbstverständlich, dass diese Ester, gleich denen anderer tertiärer Alkohole, durch Wasser und noch stärker durch verdünnte Salzsäure dissociiert werden zu Rosanilin und Chlorwasserstoff. Da diese Zersetzungsprodukte farblos sind, während der Ester intensiv gefärbt ist, so erklärt sich damit die Entfärbung der Lösung. Es fragt sich nun aber, ob in derselben freies Rosanilin neben mehr oder weniger grossen Mengen von freier Salzsäure bestehen kann. Wahrscheinlich ist dieses nicht; denn nach den Messungen von Lellmann und Gross[2]) ist das *p*-Amidophenol trotz seines Hydroxyles eine mehr als zweimal stärkere Basis als Anilin; es dürfte daher das Rosanilin mit seinen drei in *p*-Stellung befindlichen Amidogruppen auch nicht so schwach sein, dass es im freien Zustande in einer stark salzsauren Lösung bestehen könnte. Demnach würde anzunehmen sein, dass die Salze des Rosanilins, wie dieses selbst, ebenfalls farblos seien, und dass die in der sehr konzentrierten Salzsäure entstehende gelbrote, im Verhältnis zu der des Fuchsins schwache Färbung, durch Wiedereintritt von *Cl* für *OH* erzeugt werde. Ist diese Überlegung richtig, so wäre die Dar-

[1]) Nach P. Friedländer (Ber. d. d. chem. Ges. **26a**, 173. 1893), würde das centrale *C*-Atom mit einem *C*-Atom eines der Benzolringe im Fuchsin verbunden sein. Leider scheinen in seine Formeln sich Druckfehler eingeschlichen zu haben, so dass seine Meinung aus denselben nicht völlig klar zu erkennen ist. Auch äussert er sich nicht über die Atomverkettung des freien Rosanilins.

[2]) Lieb. Ann. **263**, 298. 1891.

stellung der verschiedenen Salze zu versuchen. Möglich erscheint aber auch, dass überhaupt nur das dreisäurige Salz existiere; denn bei der vollkommen gleichen Stellung der drei Amidogruppen ist nicht recht einzusehen, warum eine derselben ungesättigt bleiben soll unter Umständen, unter welchen die anderen Salzsäure zu binden vermögen.

Ich möchte diese Überlegungen nicht für mehr ausgeben, als was sie sind, nämlich zur Zeit nicht unzulässige Hypothesen. Es scheint mir nach Lage der Sache wünschenswert zu prüfen, ob denn im Rosanilin wirklich eine Hydroxylgruppe angenommen werden muss.

Tübingen, 28. Februar 1893.

Referate.

107. Die spezifische Wärme des Wassers von A. Bartoli und E. Stracciati (Sep.-A. ohne Titel. Univ. Catania, 1892. 96 S.[1]) Die in grossem Massstabe und mit ungemeiner Sorgfalt ausgeführte Arbeit bezieht sich auf das Gebiet zwischen 0° und 35° und wurde durch Abkühlung von auf 100° erhitzten Metallstückchen in Wasser von verschiedener Temperatur sowie durch Vermischen von Wasser durchgeführt. Das Ergebnis ist in der folgenden Formel für die wahre spezifische Wärme, Wasser bei 15° als Einheit gesetzt, dargestellt:

$$\begin{aligned} C_t = \quad & 1{\cdot}006\,630 \\ & - 0{\cdot}000\,593\,962\,t \\ & + 0{\cdot}000\,004\,338\,650\,t^2 \\ & + 0{\cdot}000\,000\,425\,520\,t^3 \\ & - 0{\cdot}000\,000\,002\,819\,t^4 \end{aligned}$$

Die spezifische Wärme ist demnach:

t	C_t ber.	beob.	t	C_t ber.	beob.
0°	1·006630	1·00664	18°	0·999530	0·99959
1	1·006041	1·00601	19	0·999462	0·99951
2	1·005463	1·00543	20	0·999439	0·99947
3	1·004898	1·00489	21	0·999463	0·99950
4	1·004350	1·00435	22	0·999533	0·99955
5	1·003820	1·00383	23	0·999652	0·99964
6	1·003307	1·00331	24	0·999821	0·99983
7	1·002824	1·00283	25	1·000040	1·00005
8	1·002362	1·00233	26	1·000311	1·00031
9	1·001927	1·00190	27	1·000633	1·00064
10	1·001522	1·00149	28	1·000967	1·00098
11	1·001146	1·00111	29	1·001438	1·00143
12	1·000804	1·00078	30	1·001921	1·00187
13	1·000496	1·00048	31	1·002459	1·00241
14	1·000224	1·00023	32	1·003054	—
15	0·999990	1·00000	33	1·003668	—
16	0·999795	0·99983	34	1·004408	—
17	0·999642	0·99968	35	1·005170	—

W. O.

---

108. Über die kritische Dichte und das Theorem der korrespondierenden Zustände von E. Mathias (Journ. de phys. (3) **2**, 5—22. 1893). Das von Cailletet und dem Verf. gefundene Gesetz, dass das Mittel der Flüssigkeits- und Dampf-

[1]) Vermutlich aus den Atti dell' Acad. Gioenia, Catania. 1892.

dichte eine lineare Funktion der Temperatur ist (Journ. de Phys. 1886 und 1887) wird von neuem an ausgedehntem Material bestätigt. Ferner folgt aus der reduzierten Gleichung von van der Waals (wenn $p = \varepsilon\pi$, $v = n\varphi$, $T = m\vartheta$ gesetzt wird)

$$\left(\varepsilon + \frac{\varepsilon}{p^2}\right)(3n - 1) = 8m$$

für den absoluten Nullpunkt ($m = 0$, $\varepsilon = 0$), $n = \frac{1}{3}$, d. h. die maximale Dichte der Flüssigkeit ist gleich dem dreifachen der kritischen Dichte.

Der Verf. giebt nach den Bestimmungen von Sidney Young ausführliche Rechnungen, welche den Schluss bestätigen. Es ergiebt sich ferner, dass alle Alkohole die gleiche kritische Dichte besitzen.

Ist y die Ordinate jener Geraden, welche die mittlere Dichte darstellt, α die Tangente ihres Neigungswinkels, J die kritische Dichte, so folgt, da $T = m\vartheta$

$$y = J - \alpha(\vartheta - T) = J - \alpha\vartheta(1 - m) = J[1 + \alpha(1 - m)],$$

wo $\alpha = -\frac{\alpha\vartheta}{m}$ gesetzt ist. Das Theorem der korrespondierenden Zustände verlangt, dass α eine Konstante ist. Für die Halogenbenzole, Äther, Essigsäure, Zinnchlorid, Tetrachlormethan bewegt sich α zwischen 0·92 und 0·99; das Mittel ist 0·950. Die Alkohole, sowie Schwefeldioxyd haben α zwischen 1·02 und 1·07; der Wert schwankt also um die Einheit. Setzen wir ihn gleich derselben, so folgt:

$$\alpha = -\frac{J}{\vartheta};$$

die Tangente des Neigungswinkels der Geraden ist der kritischen Dichte direkt, der kritischen Temperatur umgekehrt proportional.

Der Verf. führt alsdann eine Rechnung aus, in welcher der Schmelzpunkt als Ende des Flüssigkeitszustandes betrachtet wird. Da der Ref. diese Annahme nicht für richtig ansehen kann (das Ende des Flüssigkeitszustandes ist der amorphe feste Körper), so soll darauf nicht eingegangen werden.

Bei Temperaturen, wo die Dichte des Dampfes im Verhältnis zu der der Flüssigkeit δ verschwindet, ist $y = \frac{1}{2}\delta$, und die oben gegebene Gleichung wird

$$\delta = 2J[1 + \alpha(1 - m)]; \qquad J = \frac{\delta}{2[1 + \alpha(1 - m)]}$$

oder auch für $\alpha = 1$

$$J = \frac{\delta}{2(2 - m)} = \frac{\delta}{2\left(2 - \frac{T}{\vartheta}\right)},$$

was eine angenäherte Berechnung der kritischen Dichte aus der Flüssigkeitsdichte δ und der kritischen Temperatur ϑ ergiebt. Die rechnerische Prüfung dieser Beziehung zeigt eine recht gute Übereinstimmung.

Zum Schluss giebt der Verf. ein Verzeichnis der nach diesen Regeln bestimmten kritischen Dichten. *W. O.*

---

109. Die elektrischen Eigenschaften reiner Stoffe. I. Darstellung von reinem Stickstoff und Versuche, ihn zu kondensieren von R. Threlfall (Phil. Mag. (5) **35**, 1—35. 1893). J. J. Thomson und der Verf. hatten früher (Proc.

Roy. Soc. 1886) behauptet, dass Stickstoff durch elektrische Entladungen ähnlich wie Sauerstoff eine molekulare Kondensation erfahre. Der Verf. hat nun die Erscheinung einer näheren Untersuchung unterzogen und gefunden, dass reiner Stickstoff keine Kondensation erfährt. Bei Gegenwart von Quecksilber bildet sich zuweilen, unter Umständen, die nicht ermittelt werden konnten, ein dissociierbarer Stoff, welcher den Anschein einer Kondensation hervorrufen kann; es ist wahrscheinlich das Stickstoffquecksilber von Plantamour. *W. O.*

110. Eine notwendige Abänderung des Ohmschen Gesetzes von F. Sanford (Phil. Mag. (5) **35**, 65—67. 1893). Die Leitfähigkeit eines Systems aus einer kupfernen Röhre nebst in der Axe zurücklaufendem Draht erwies sich innerhalb etwa 0·3 Prozent von dem in der Röhre befindlichen Dielektrikum abhängig. Der Einfluss wurde nicht nur durch die vollständige Füllung der Röhre, sondern auch in demselben Betrage durch Spuren fremder Stoffe hervorgebracht.

Eine ausführliche Mitteilung dieser Versuche ist in den Leland Stanford Junior University Publications, Studies in Electricity, No. 1, Palo Alto, California 1892, enthalten. *W. O.*

111. Die Zersetzung von Silber-Chloracetat im Lichte von Ostwalds Theorie der Affinität von J. H. Kastle (Amer. Chem. Journ. **14**, 586—597. 1892). Es wurden zuerst konstante Mengen des Salzes nebst etwa dem 18 fachen Gewicht Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 134° erwärmt. Die Umwandlung in Chlorsilber und Glykolsäure geht anfangs bis zu 13 Minuten sehr schnell mit zunehmender Geschwindigkeit vor sich, worauf die Geschwindigkeit langsam bis Null abnimmt. Eine Vermehrung des Wassers verkleinert die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend. Glykolsäure wirkt nur in geringem Masse vermindernd auf die Geschwindigkeit.

Der Verf. diskutiert seine Versuche und gelangt zu einer etwas verwickelten Vorstellung, die hier nicht wiedergegeben werden soll. Dem Ref. scheint eine andere Deutung wahrscheinlich. Die Frage, welcher von den beiden Anteilen des Salzes, der dissociierte oder der nicht dissociierte, die Zersetzung erfährt, ist wahrscheinlich dahin zu beantworten, dass es der nichtdissociierte ist. Dieser nimmt aber mit steigender Verdünnung sehr schnell ab, und daraus würde sich die sehr starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erklären. *W. O.*

112. Über eine Nullmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten von F. Heerwagen (Wied. Ann. **48**, 35—62. 1893). Zwei Elektrometer werden übereinander angeordnet, so dass ihre Flügel an einem gemeinsamen Draht hängen und somit starr verbunden sind. Die entgegengesetzten Quadranten beider Elektrometer werden durch veränderliche Abzweigung von einem Stromkreise so geladen, dass sich ihre entgegengesetzt gerichteten Wirkungen auf die Nadeln aufheben; die Quadrate der Widerstände w_1 und w_2 zwischen der Erdleitung und der Abzweigung geben zunächst das Empfindlichkeitsverhältnis beider Elektrometer mit Luftfüllung. Wird nun das untere Elektrometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, so tritt ein anderes Empfindlichkeitsverhältnis auf, das durch die Quadrate zweier neuer Widerstände w_1' und w_2' gemessen

wird. Alsdann ist die Dielektrizitätskonstante

$$K = \left(\frac{w_1'}{w_2'} \cdot \frac{w_2}{w_1}\right)^2.$$

Über die Ausführung des Gedankens ist die Abhandlung nachzusehen. Versuche wurden vorläufig nur mit Wasser ausgeführt. Es ergab sich eine erhebliche Genauigkeit wiederholter Messungen; die Schwankungen blieben unter 0·001. Erhalten wurde $K = 79{\cdot}56$ bei $20°\,75$, unabhängig von der Leitfähigkeit. *W. O.*

---

113. Über die ultraroten Spektren der Alkalien von H. Kayser und C. Runge (Wied. Ann. **48**, 150—157. 1893). Die Verff. versuchen eine Aufklärung der Widersprüche, welche Snow (**11**, 119) zwischen seinen Beobachtungen und den von ihnen bezüglich der im Ultrarot vorhandenen Linien aufgestellten Vermutungen gefunden hat, zu geben. *W. O.*

---

114. Notiz über die Reinigung des Quecksilbers von W. Jäger (Wied. Ann. **48**, 209—212. 1893). Das durch Destillation gereinigte Quecksilber wird mittelst einer konzentrierten Lösung von Merkuronitrat elektrolytisch übergeführt. *W. O.*

---

115. Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Verbindungen von H. Lescoeur (Arch. ph. (6) **28**, 237—256. 1893). Den Gegenstand der Untersuchung bilden die sauren Acetate. Durch plötzliche Sprünge des Dampfdruckes lassen sich das Triacetat und Biacetat des Natriums und des Kaliums unterscheiden. Beim Lithium ergiebt sich nur ein Biacetat, ebenso beim Thallium. Von Natriumtrichloracetat wird Essigsäure aufgenommen, und es bilden sich definierte Verbindungen mit ein und zwei Molekeln. Das Kaliumsalz nimmt nur eine Molekel Essigsäure auf.

Die Verbindungen schmelzen alle mehr oder weniger leicht und erhalten sich im flüssigen Zustande, wie zu erwarten war, als Lösungen. *W. O.*

---

116. Über die Spektren von Aluminium, Indium und Thallium von H. Kayser und C. Runge (Wied. Ann. **48**, 126—149. 1893). Die Spektren bestehen, wie schon Rydberg gefunden hat, aus Linienpaaren von konstantem Unterschied der Schwingungszahlen, die wesentlich je zwei Serien angehören.

Die Unterschiede der Schwingungszahlen verhalten sich, wie gleichfalls Rydberg angegeben hatte, angenähert wie die Quadrate der Atomgewichte. *W. O.*

---

117. Über die absolute Kompressibilität des Quecksilbers von G. de Metz (Wied. Ann. **47**, 706—742. 1892). Das Ergebnis der ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung ist $37{\cdot}4 \times 10^{-7}$ bei $0°$; die Druckeinheit ist die Atmosphäre. Die Zahl stimmt gut mit der von Amagat, $37{\cdot}9 \times 10^{-7}$. *W. O.*

Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe.

Von

J. J. van Laar in Middelburg.

In einer Abhandlung von A. Batelli „Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe“ [1]) wird darauf aufmerksam gemacht, dass die empirische Formel von Herwig nicht genau die Sättigungsdrucke des Schwefelkohlenstoffs angiebt; dass jedoch die Clausiussche Formel in der Gestalt

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{mT^{-\mu} - nT}{(v+\beta)^2}$$

die Beobachtungen sehr gut darstellt.

In einer bei der Publikation vorliegender Abhandlung bereits erschienenen Arbeit: „Die Thermodynamik in der Chemie“ [2]), habe ich Seite 49—65 ausführlich gezeigt, dass die theoretische Clausius-van der Waalssche Formel in der Gestalt

$$\left(p + \frac{af(t)}{(v+\beta)^2}\right)(v-b) = RT \qquad (1)$$

mit überraschender Genauigkeit die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes darstellt, wenn für die bei a gehörige Temperaturfunktion die von van der Waals aufgestellte, nl. $e^{1-\frac{T}{T_1}}$, genommen wird, und nicht die Clausiussche Funktion $\frac{1}{T:T_1}$, welche weit geringere Übereinstimmung giebt.

Für die ausführliche Herleitung der jetzt folgenden Formeln verweise ich auf das genannte Buch, und begnüge mich an dieser Stelle kürzlich die Hauptgleichungen wiederzugeben.

Schreibt man zur Abkürzung:

---

[1]) Physikalische Revue **1**, 641, nach Mem. Acc. Torino (2) **41**, 1; refer. in dieser Zeitschr. **11**, 120.

[2]) Amsterdam, S. L. van Looy; Leipzig, W. Engelmann. 1893.

$$v+\beta=v'\,;\quad b+\beta=b'\,.$$

so geht obige Gleichung über in

$$\left(p+\frac{af(t)}{v'^2}\right)(v'-b')=RT. \tag{2}$$

Bekanntlich gilt nun für die kritischen Daten v_k', T_1 und p_1:

$$v_k'=3b'\,;\quad RT_1=\frac{8}{27}\frac{a}{b'}\,;\quad p_1=\frac{1}{27}\frac{a}{b'^2}\,,$$

so dass, wenn gesetzt wird:

$$p=p_1\varepsilon\,;\quad v'=v_k'n\,;\quad T=T_1m\,,$$

die Gleichung (2) übergeht in

$$\varepsilon=\frac{8m}{3n-1}-\frac{3f(m)}{n^2}\,, \tag{3}$$

d. i. die sogenannte reduzierte Isotherme.

Man hat dann zur Lösung des Problems folgende drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon&=\frac{8m}{3(n_2-n_1)}\log\frac{3n_2-1}{3n_1-1}-\frac{3f(m)}{n_1n_2}\\ \varepsilon&=\frac{8m}{3n_1-1}-\frac{3f(m)}{n_1^2}\\ \varepsilon&=\frac{8m}{3n_2-1}-\frac{3f(m)}{n_2^2}\end{aligned}\right\}, \tag{4}$$

von welchen die erstere aus dem bekannten Maxwellschen Prinzip hervorgeht, und in welchen der Index 1 sich auf die Flüssigkeit, der Index 2 sich auf den Dampf bezieht.

Setzen wir weiter zur Abkürzung[1]):

$$\frac{3n_2-1}{3n_1-1}=y;\quad 3n_1-1=z\,,$$

so entsteht nach Elimination von ε und m die Gleichung

$$z=\frac{1-\left(\frac{2}{y-1}\log y-\frac{1}{y}\right)}{(\log y-2)+\frac{2}{y-1}\log y}\,, \tag{5}$$

[1]) Van der Waals gab schon vor mehreren Jahren die von mir durchgeführte Lösung der Gleichungen (4) an.

welche eine Relation zwischen dem Gasvolum n_2 und dem Flüssigkeitsvolum n_1 giebt.

Bei grossem y nähert sich dieser Ausdruck dem Werte

$$z = \frac{1}{\log y - 2} = \frac{1}{\log y}.$$

Bei $y = \infty$ ist somit $z = 0$. ($n_1 = \frac{1}{3}$, $n_2 = \infty$)

Nähert sich y andrerseits beim kritischen Punkte der 1, so nähert sich z der 2. ($n_1 = n_2 = 1$) Ist $y = 1 - \delta$, so giebt nl. eine Reihenentwickelung zu erkennen, dass $z = 2 - \delta$ wird. (d. h. n_1 wird $1 - \frac{1}{3}\delta$, $n_2 = 1 + \frac{1}{3}\delta$)

Durch Gleichsetzung der zweiten Glieder der beiden letzteren Gleiungen für ε in (4) wird weiter erhalten:

$$\frac{m}{f(m)} = \frac{27}{8}\frac{yz}{y-1}\left(\frac{1}{(1+z)^2} - \frac{1}{(1+yz)^2}\right). \qquad (6)$$

Ist y sehr gross, so nähert sich dieser Ausdruck

$$\frac{m}{f(m)} = \frac{27}{8}z = \frac{27}{8\log y}.$$

Bei $y = \infty$ ist somit $m = 0$, denn $f(m)$ ist entweder $= \frac{1}{m}$ (Clausius) oder $= e^{1-m}$ (van der Waals).

Ist andrerseits $y = 1 + \delta$, so wird m in beiden Fällen $= 1 - \frac{1}{72}\delta^2$ werden. (Siehe Seite 56—57 des citierten Buches.)

Schliesslich wird für ε gefunden:

$$\frac{\varepsilon}{f(m)} = \frac{27}{y-1}\left(\frac{1}{(1+z)^2} - \frac{y}{(1+yz)^2}\right). \qquad (7)$$

Ist wiederum y sehr gross, so wird:

$$\frac{\varepsilon}{f(m)} = \frac{27}{y},$$

so dass bei $y = \infty$ auch $\varepsilon = 0$ ist.

Ist $y = 1 + \delta$, so wird $\varepsilon = 1 - \frac{7}{72}\delta^2$ bei beiden Temperaturfunktionen.

Aus $\varepsilon = 1 - \frac{7}{72}\delta^2$ und $m = 1 - \frac{1}{72}\delta^2$, beim kritischen Punkte, geht hervor:

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = 7,$$

wie auch aus der empirischen Formel von van der Waals:

$$-\log \varepsilon = \vartheta \frac{1-m}{m}, \tag{8}$$

wo beim kritischen Punkt $\vartheta = 7$ ist, hervorgeht.

Es ist leicht herzuleiten, dass um $\frac{d\varepsilon}{dm}$ beim kritischen Punkte $= 7$ zu erhalten, wie die Beobachtungen es verlangen, $f'(m) = -1$ sein muss. Und dieser Forderung genügen die beiden genannten Temperaturfunktionen. Die van der Waalssche Funktion hat insofern noch den Vorzug gegen die von Clausius, dass sie bei $m = 0$ nicht ∞ wird, sondern gegen den endlichen Wert e hin konvergiert.

In der empirischen Relation (8) schwankt bei van der Waals ϑ zwischen 7 (bei der kritischen Temp.) und $\frac{27}{8}\, e = 9{\cdot}17$ bei $m = 0$; während bei Clausius ϑ zwischen 7 und ∞ schwanken würde.

Die jetztfolgende Tabelle ist nun folgendermassen berechnet.

Erst wurde b' bestimmt. Aus $\frac{p_1 v_k'}{R T_1} = \frac{3}{8}$ geht nämlich hervor, da $v_k = 3b'$,

$$b' = \frac{R T_1}{8 p_1} = \frac{83{\cdot}4 : 18 \times 638{\cdot}2}{8 \times 203} = 1{\cdot}82.$$

R für 1 g Wasserdampf ist nämlich $= \frac{83{\cdot}4}{18}$ Megergs, während nach Cailletet und Colardeau $T_1 = 273^{0}{\cdot}2 + 365^{0} = 638^{0}{\cdot}2$ ist, und $p_1 = 200{\cdot}5$ Atm. $= 203$ Megadynen.

Jetzt kann durch Annäherung b bestimmt werden. Es ist nämlich angenähert $z = \frac{1}{\log y - 2}$, somit da $v_2' - b' = v_2 - b$ und $v_1' - b' = v_1 - b$,

$$\log (v_2 - b) - \log (v_1 - b) - 2 = \frac{1{\cdot}82}{v_1 - b},$$

in welcher Gleichung v_1 und v_2 experimentell bekannte Grössen sind. Ist b für jede in der Tabelle vorkommende Temperatur in dieser Weise bestimmt, so kann auch $y = \frac{v_2 - b}{v_1 - b}$ ausgewertet werden, und dann genauer z aus (5).

Weiter werden dann aus (6) und (7) die genauen Werte für $\frac{m}{f(m)}$ und $\frac{\varepsilon}{f(m)}$ ermittelt. Wird dann erst für $f(m)$ die Clausiussche Funktion $\frac{1}{m}$ genommen, so sind die korrespondierenden Werte für m und ε

leicht zu berechnen. (m_1 und ε_1) Wird aber die van der Waalssche Funktion e^{1-m} genommen, so muss durch Annäherung erst m bestimmt werden (m_2), und kann dann mit dem so bestimmten Werte für m, ε berechnet werden. Schliesslich ist noch in der Tabelle der Faktor θ berechnet der Relation (8).

t	T gegeben	m	v_2 [1] ccm	v_1 ccm	b	y	z	m_1 $f(m)=\frac{1}{m}$	$10^3\,\Delta_1$ mit m
20°	293·2	**0·460**	58500	1·0017	**0·834**	348800	0·093	0·512	52
60°	333·2	**0·522**	7754	1·0169	**0·804**	36420	0·118	0·564	42
100°	373·2	**0·585**	1688	1·0432	**0·775**	6290	0·148	0·615	30
140°	413·2	**0·648**	513·7	1·0795	**0·742**	1520	0·186	0·668	20
180°	453·2	**0·710**	196·5	1·1268	**0·700**	458·8	0·235	0·722	12

m_2 $f(m)=e^{1-m}$	$10^3\,\Delta_1$ mit m	p (in Megad.) (Tabelle)	ε	ε_1 $f(m)=\frac{1}{m}$	$10^5\,\Delta_1$ mit ε	ε_2 $f(m)=e^{1-m}$	$10^5\,\Delta_2$ mit ε	θ
0·454	— 6	0·02319	**0·00011**	0·00013	2	**0·00011**	0	7·73
0·515	— 7	0·19836	**0·00098**	0·00105	7	**0·00096**	— 2	7·57
0·578	— 7	1·0132	**0·00499**	0·00524	25	**0·00192**	— 7	7·48
0·640	— 8	3·6231	**0·01785**	0·01843	58	**0·01764**	— 21	7·41
0·702	— 8	10·061	**0·04956**	0·05044	88	**0·04904**	— 52	7·37

Wie ersichtlich, giebt die van der Waalssche Temperaturfunktion Temperatur und Druck des gesättigten Wasserdampfes viel genauer an als die Clausiussche Temperaturfunktion. Während bei m_1 und ε_1 die grössten Differenzen resp. $0{\cdot}052 \times 638{\cdot}2$ Grade und $0{\cdot}00088 \times 203$ c. g. s. Atm., d. h. 33 Grade und 0·18 c. g. s. Atm. sind, so sind dieselben bei m_2 und ε_2 nur $0{\cdot}008 \times 638{\cdot}2$ Grade und $0{\cdot}00052 \times 203$ c. g. s. Atm., d. h. 5 Grade und 0·11 c. g. s. Atm.

Die Zustandsgleichung mit der van der Waalsschen Temperaturfunktion giebt daher Temperatur und Druck des gesättigten Wasserdampfes resp. bis auf 5° und mindestens 1 Zehntel einer Atmosphäre genau an; bei niederen Temperaturen, z. B. bei 20° sogar den Druck bis auf weniger als 2 Tausendstel einer Atmosphäre genau! Gewiss ein überraschendes Resultat, wobei wiederum aufs klarste zu Tage tritt, dass die gehörig korrigierte van der Waalssche Zustandsgleichung vollkommen imstande ist, sogar Temperatur und Druck der gesättigten

[1]) Diese und andere Werte sind der grossen Tabelle für Wasserdampf auf Seite 69—71 meines Buches entnommen, welche Tabelle von mir ganz neu berechnet ist.

Dämpfe, wobei es sich um die sehr kleinen Flüssigkeitsvolumina v_1 handelt, mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Nimmt man T_1 nicht $= 638$, sondern $= 646$, und p_1 nicht 203, sondern $= 206$ Megadynen, so bekommt man sogar eine völlige Übereinstimmung zwischen m_2 und ε_2 einerseits und m und ε andererseits [1]).

[1]) Dass T_1 und p_1 etwas höher sind als die experimentell gefundenen Werte, geht auch aus einer Betrachtung hervor, welche Galitzin (Journ. de phys. (3) **1**, 474; refer. in dieser Zeitschrift **11**, 137) neuerdings über die Bestimmung der kritischen Temperatur angestellt hat. Er weist nämlich darauf hin, dass beim gewöhnlichen Verfahren, diese Temperatur zu bestimmen, immer die kritische Temperatur, und daher auch der Druck zu niedrig gefunden werden muss.

Neuerdings hat A. Batelli im zweiten Teil seiner schon oben citierten Abhandlung (Phys. Revue **2**, 1; refer. in dieser Zeitschr. **11**, 277) mit der grössten Sorgfalt die kritische Temperatur und Druck des Wassers zu bestimmen versucht. Er fand $T_1 = 273°{\cdot}2 + 364°{\cdot}3$; $p_1 = 194{\cdot}6$ Atm.; $v_k = 4{\cdot}812$. Da $v_k' = 3b' = 5{\cdot}46$, so muss deshalb β bei der kritischen Temperatur $= 0{\cdot}65$ sein. (Obige Tabelle giebt für diese Grösse zwischen 20° und 180° den Wert $1{\cdot}82 - 0{\cdot}83 = 0{\cdot}99$ bis $1{\cdot}82 - 0{\cdot}70 = 1{\cdot}12$ an.)

31. Januar 1893.

Neu-Berechnung einiger vielfach gebrauchten Konstanten.

Von

J. J. van **Laar** in Middelburg.

Die vielfache Verschiedenheit, welche sich bei verschiedenen Forschern noch immer kundgiebt, wenn für gewisse konstante Grössen ihre Werte in den Gleichungen eingesetzt werden, hat mich veranlasst diese Werte so genau wie möglich aufs neue zu berechnen[1]).

Vielleicht wird die Publizierung dieser Rechnungen dazu beitragen weiterhin mehr Übereinstimmung in den von verschiedenen Forschern angestellten Rechnungen zu erhalten, als vorher der Fall war.

a. Den Wert von g (der Beschleunigung der Gravitation) werden wir immer auf 45° N.-Breite beziehen:

$$*g\ (45^0) = *980{\cdot}56$$ (Dimensionen der **Zahl**: $L^{-1}\ T^2$)[2]).

Für andere Breiten gilt die Formel:

$$g = 980{\cdot}564 - 2{\cdot}516\ \cos 2\varphi - 0{\cdot}000002\,h,$$

wo φ die Breite (Nord oder Süd), und h die Höhe oberhalb der Meeresniveau. So hat man z. B. ($h = 0$):

Für Berlin	(52° 31′),	$g = 981{\cdot}22$,
„ Amsterdam	(52° 22′·5),	$g = 981{\cdot}20$,
„ Greenwich	(51° 31′),	$g = 981{\cdot}13$,
„ Paris	(48° 50′),	$g = 980{\cdot}90$.

b. Die **Atmosphäre**, d. i. der Druck einer Quecksilbersäule von 76 cm, bei 0° und 45° Breite.

Da bei 0° die Dichtigkeit des Quecksilbers = 13·596 ist, so ist eine Atmosphäre dem Druck von 76 × 13·596 = 1033·3 g pro qcm

---

[1]) Siehe meine soeben erschienene Arbeit: Die Thermodynamik in der Chemie, Seite 1 ff. und 185.

[2]) Es versteht sich, dass im folgenden immer vom Centimeter-Gramm-Sekunde-System Gebrauch gemacht wird. Wenn eine Zahl mit der Breite sich ändert, so ist das immer durch ein Sternchen bezeichnet.

gleich; oder nach Multiplikation mit 980·56, $= 1013\dot{2}00$[1]) Dynen = 1·0132 Megadynen. Man hat somit:

$$*1 \text{ Atm. } (45^0) = 1033{\cdot}3\ (M^{-1}L^2)*g\ (45^0) \text{ pro qcm.}$$
$$= *1{\cdot}0132\ (M^{-1}LT^2) \text{ Megadynen pro qcm.}$$

c. Der **Spannungskoëffizient** eines vollkommenen Gases bei 0° ist:

$$\alpha = 0{\cdot}00366\ ^2),$$

somit für T_0 (der gewöhnliche Nullpunkt in absoluter Temperaturmessung):

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273{\cdot}2.$$

d. Die **Kalorie**, d. i. $\frac{1}{100}$ der Wärme, welche erfordert wird, um 1 g H_2O bei Atmosphärendruck von 0° bis 100° zu erwärmen.

In der Gleichung

$$1 \text{ Kal.} = *A\ *\text{g-cm } (45^0) = gA \,.\, 10^{-6} \text{ Megergs}$$

ist $$*A = *42\dot{5}70\ (L^{-1});\ gA = 41{\cdot}75\ (L^{-2}T^2).$$

Rowland[3]) fand nl. in Baltimore (39° 20′), dass 1 Kalorie = 427·4 g-cm = 427·4 × 980.07 × 10^{-6} = 41·89 Megergs.

Die von ihm bestimmte Kalorie ist jedoch gemessen zwischen 15° und 16°, und diese ist = 1·0035 der oben definierten Wärmegrösse[4]).

Dadurch wird 1 Kal. = 41·75 Megergs. Dividiert man diese Zahl durch 980.56 × 10^{-6}, so bekommt man die Zahl der g-cm bei 45° = $42\dot{5}70$.

Neuerdings gab Sahulke auf Grund neuer Experimente die Zahl 42630 g-cm (± 250). Sein Mittelwert stimmt aufs genaueste mit dem des Herrn Rowland (beide rund 42600) überein.

Auch der Wert von Miculescо (refer. in dieser Zeitschr. **8**, 694), nämlich 42530 stimmt damit sehr gut.

Zu bemerken ist, dass der klassische Wert von Joule nach gehöriger Reduktion sich dem Rowlandschen mehr als irgend ein anderer Wert nähert.

Joule fand nämlich (15°·5 — 16°·5) in Greenwich (51° 31′) 42390 g-cm, d. h. 42390 × 981·13 × 1·006 × 10^{-6} = 41·84 Meg-

---

[1]) Ein Punkt oberhalb einer Ziffer soll andeuten, dass die betreffende Zahl bis diese Ziffer genau ist.

[2]) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, III, 126.

[3]) id. III, 398—403. [4]) id. 481.

ergs, während der Rowlandsche Wert zwischen 15° und 16° 41·89 Megergs ist.

Der gebrauchte Faktor 1·006 ist der Reduktionsfaktor des Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer bei 15°[1]).

Der Joulesche Wert ist somit (1 — 0·0012) des Rowlandschen, und daher in unseren Einheiten = 42520 g-cm (45°).

Nimmt man nun den Mittelwert von 42520, 42530 und 42630, so bekommt man 42560, somit fast genau den Rowlandschen Wert.

Der gewöhnlich gebrauchte Wert 42800 ist folglich viel zu hoch.

e. Die **Gaskonstante R** für 1 g-Mol.

Schreiben wir für 1 g-Mol. des betreffenden Gases:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

wo a die Molekularattraktion ist pro qcm, wenn 1 g-Mol. des Gases ein Volum von 1 ccm einnimmt.

Drücken wir dann p und a in Atmosphären (p_0) aus, v und b in das Volum v_0, welches die gebrauchte Quantität des Gases bei p_0 einnimmt, so wird:

$$\left(p' p_0 + \frac{a' p_0 v_0^2}{v'^2 v_0^2}\right)(v' v_0 - b' v_0) = RT,$$

oder

$$p_0 v_0 \left(p' + \frac{a'}{v'^2}\right)(v' - b') = RT.$$

Wir schrieben $a = a' p_0 v_0^2$, weil dann $a' p_0$ die Attraktion ist, wenn 1 g-Mol. das neue Einheitsvolum v_0 einnimmt.

Ist

$$p' = 1,\ v' = 1,\ T = T_0 = \frac{1}{\alpha},$$

so ist

$$p_0 v_0 (1 + a')(1 - b') = \frac{R}{\alpha},$$

oder

$$R = \alpha p_0 v_0 (1 + a')(1 - b').$$

Nun ist für H_2, $a' = 0$ zu setzen, $b' = 0{\cdot}0005$[2]), so dass für 1 g-Mol. H_2:

$$R = \alpha p_0 v_0 (1 - 0{\cdot}0005).$$

Man hat deshalb folgende Berechnung.

1 ccm Luft wiegt bei 1 Atm. (45°) und 0° 0·00129279 g.
Somit ist v_0 (45°) für 1 g Luft = 773·52 ccm[3]).

[1]) id. 397—398.
[2]) van der Waals, Die Kontinuität etc., S. 68, 73, 80.
[3]) Baynes, Thermodynamics, 102.

Weiter ist das spezifische Gewicht von Wasserstoff auf Luft bezogen, $= 0{,}06926$ [1]), somit v_0 (45°) für 1 g $H_2 = 11170$ ccm.

Für 1 g H_2 ist daher $p_0 v_0 = 1033.3 \times 11170 = 11540000$ g-cm, oder $= 1.0132 \times 11170 = 11320$ Megalergs, und daher $\alpha p_0 v_0 = 42200$ g-cm, oder 41.40 Megalergs. Multiplizierung dieser Werte mit $1 - 0.0005$ giebt keine Änderung in diesen Zahlen.

Da nun 1 g-Mol. H_2 nicht 1 g, sondern 2.015 g ist $(O = 16)$, so hat man schliesslich:

$$R = *85000\ (L^{-1})^*\ \text{g-cm}\ (45^0) = 83.4\ (L^{-2}T^2)\ \text{Megalergs.}$$

Die gewöhnlich gebrauchten Werte für R, 84500 oder 84300 g-cm, sind somit zu niedrig.

f. ***R*** in **Kalorien.**

Dividiert man R durch A, so bekommt man:

$$\frac{R}{A} = 2.00.$$

g. Das **Volum** v_0 (45°) für 1 g-Mol. eines beliebigen Gases.

Da R für 1 g-Molekel konstant ist, so ist dies auch die Grösse $v_0\ (1 + a')\ (1 - b')$; denn $\alpha = \frac{1}{T_0}$ und p_0 sind konstante Grössen.

Nun fanden wir für 1 g H_2, $v_0 = 11170$, somit für 2.015 g H_2,

$$v_0\,(1 + a')\ (1 - b') = 11170\ (1 - 0.0005) \times 2.015 = 22500.$$

Man hat demnach für molekulare Quantitäten:

$$*v_0\ (45^0) \times (1 + a')\ (1 - b') = *22500\ \text{ccm.}$$

h. Die Grössen ***a'*** und ***b'*** bei **Wasserdampf.**

Aus der Gleichung

$$\frac{p_1 v_1}{R T_1} = \tfrac{3}{8},$$

wo p_1, v_1 und T_1 die sogenannten kritischen Daten sind, geht hervor $(v_1 = 3b)$:

$$b = \frac{R T_1}{8 p_1}.$$

Drücken wir b in v_0 aus, so wird $b = b' v_0 = b' \frac{R T_0}{p_0} : 1.02$,

somit $$b' = \frac{1}{8} \frac{T_1}{T_0} \frac{p_0}{p_1} \times 1.02 = \frac{1}{8} \cdot \frac{638.2}{273.2} \cdot \frac{1}{200.5} \times 1.02,$$

oder $$b' = 0.001456 \times 1.02 = 0.00149.$$

[1]) Wüllner, III, 152; Ostwald, I, 131.

Der Faktor 1·02 ist der Korrektionsfaktor $(1 + a')\ (1 - b')$, mit welcher bei Wasserdampf v_0 multipliziert werden muss, um den genauen Wert von $\frac{RT_0}{p_0}$ zu erhalten, wie sogleich sich zeigen wird.

Wir haben also:

$$\underline{\underline{b' = 0{\cdot}00149.}}$$

Zur Berechnung der Grösse a' gebrauchen wir die Formel

$$RT_1 = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b},$$

somit $$RT_1 = \frac{8}{27}\,\frac{a'p_0v_0^2}{b'v_0} = \frac{8}{27}\,\frac{a'}{b'}\,p_0v_0 = \frac{8}{27}\,\frac{a'}{b'}\,RT_0 : 1{\cdot}02,$$

oder $$a' = b' \times \frac{27}{8}\,\frac{T_1}{T_0} \times 1{\cdot}02 = 0{\cdot}01197.$$

Da im allgemeinen bei a' noch eine Temperaturfunktion $f(T)$ gegenwärtig ist, welche bei $T = T_1$, 1 wird, so soll gesetzt werden:

$$\underline{\underline{a' = 0{\cdot}01197\ f(T).}}$$

Gebrauchen wir die van der Waalssche Temperaturfunktion

$$f(T) = e^{1 - \frac{T}{T_1}},$$

welche so schöne Resultate giebt bei der theoretischen Berechnung der Drucke des gesättigten Wasserdampfes[1]), so findet man bei 0°:

$$f(T)_{0^\circ} = e^{1 - \frac{273{\cdot}2}{638{\cdot}2}} = e^{0{\cdot}572} = 1{\cdot}772.$$

Dadurch wird:

$$a_0' = 0{\cdot}01197 \times 1{\cdot}772 = 0{\cdot}02143.$$

Der Faktor $(1 + a')\ (1 - b')$ ist somit bei 0°:

$$(1 + 0{\cdot}02143)\ (1 - 0{\cdot}00149) = 1{\cdot}01994,$$

d. h. = 1·02, wie oben gebraucht wurde.

Das Volum v_0 des Wasserdampfes bei 0° ist daher 1·02 mal kleiner, als wenn das Boylesche Gesetz noch gültig wäre.

Da $$v_0\ (45^\circ) \times (1 + a')\ (1 - b') = 22\dot{4}00,$$

so ist bei Wasserdampf für 1 g-Mol.:

$$v_0\ (45^\circ) = \frac{22\dot{4}00}{1{\cdot}01994} = \underline{22\dot{0}60\ \text{ccm}},$$

somit $v_0\ (45^\circ)$ $\underline{\text{für 1 g}} = \frac{22\dot{0}60}{18{\cdot}015} = \underline{1225\ \text{ccm}}.$

[1]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

i. Das **Verhältnis $O:H$.**

a. Nach Stas ist $O:H = 15{\cdot}840$, $H = 1{\cdot}0101$ $(O = 16)$.

b. „ Dittmar und Henderson „ $O:H = 15{\cdot}866$, $H = 1{\cdot}0085$ „ [1])

„ Cooke und Richards „ $O:H = 15{\cdot}869$, $H = 1{\cdot}0083$ „ [2])

„ Rayleigh „ $O:H = 15{\cdot}87$, $H = 1{\cdot}0082$ „ [3])

„ **Morley** „ $O:H = 15{\cdot}88$, $H = 1{\cdot}0076$ „ [4])

c. „ Noyes „ $O:H = 15{\cdot}896$, $H = 1{\cdot}0065$ „ [5])

„ Leduc „ $O:H = 15{\cdot}905$, $H = 1{\cdot}0060$ „ [6])

d. „ Keiser „ $O:H = 15{\cdot}949$, $H = 1{\cdot}0032$ „ [7])

e. „ Regnault „ $O:H = 15{\cdot}964$, $H = 1{\cdot}0023$ „

f. „ Erdman und Marchand und nach Keiser „ $O:H = 16{\cdot}00$, $H = 1{\cdot}0000$ „ [8]).

Nimmt man den Wert unter a., welcher gewiss zu niedrig, und die Werte unter d., e. und f., welche gewiss zu hoch sind, aus, so bekommt man als Mittel der Werte unter b. und c. 15·881, somit gerade den Morleyschen Wert. Für $O = 16$ wird dann $H = 1{\cdot}0075$, somit $H_2 = 2{\cdot}015$.

Man hat demnach als wahrscheinlichste Werte:

$$O:H = 15{\cdot}881; \quad H = 1{\cdot}0075; \quad H_2 = 2{\cdot}015\ [9]).$$

[1]) Diese Zeitschr. **7,** 521.
[2]) id. **3,** 141; **3,** 239.
[3]) id. **3,** 238; **3,** 615.
[4]) id. **7,** 525.
[5]) id. **3,** 492; **6,** 364; **8,** 568.
[6]) id. **9,** 515.
[7]) id. **2,** 765.
[8]) id. **8,** 429.
[9]) Clarke hat in seiner Atomgewichtstabelle den Wert von Rayleigh, 15·87, angenommen. Eine spätere Arbeit von Rayleigh ergab die Zahl 15·880 (Diese Zeitschr. **10,** 527). Auch Leduc fand neuerdings 15·881 (id. **11,** 117), so dass der oben angenommene wahrscheinlichste Wert 15·881 jetzt wohl als vollkommen richtig betrachtet werden kann.

Rekapitulieren wir die erhaltenen Ergebnisse, so bekommt man folgende endgültige Tabelle für die Werte der betreffenden konstanten Grössen.

$$*g\ (45^0) = \underline{*980{\cdot}56}\ (L^{-1}T^2)\ \text{cm pro Sek.}$$

$$1\ *\text{Atm.}\ (45^0) = \underline{1033{\cdot}3}\ (M^{-1}L^2)\ *\text{g}\ (45^0)\ \text{pro qcm}$$
$$= \underline{*1{\cdot}0132}\ (M^{-1}LT^2)\ \text{Megad. „ „}$$

$$\alpha = \underline{0{\cdot}00366};\quad T_0 = \frac{1}{\alpha} = \underline{273{\cdot}2}.$$

$$1\ \text{Kal.} = \underline{*42570}\ (L^{-1})\ *\text{g-cm}\ (45^0)$$
$$= \underline{41{\cdot}75}\ (L^{-2}T^2)\ \text{Megalergs}$$

$$R\ (1\ \text{g-Mol.}) = \underline{*85000}\ (L^{-1})*\text{g-cm}\ (45^0)$$
$$= \underline{83{\cdot}4}\ (L^{-2}T^2)\ \text{Megalergs}$$

$$\frac{R}{A} = \underline{2{\cdot}00}$$

$$*v_0\ (45^0) \times (1+a')\ (1-b')\ \text{für 1 g-Mol.} = \underline{*22500}\ (ML^{-3})\ \text{ccm}$$

$$b'\ (H_2O) = \underline{0{\cdot}00149};\quad a'\ (H_2O) = \underline{0{\cdot}01197}\,f(T)$$
$$(1+a')\ (1-b')\ (H_2O)\ \text{bei}\ 0^0 = \underline{1{\cdot}01994}$$

$$*v_0\ (45^0)\ 1\ \text{g-Mol.}\ H_2O = \underline{*22060}\ \text{ccm}$$
$$\text{„ „ 1 g „} = \underline{*1225}\ \text{„}$$

$$O:H = \underline{15{\cdot}881};\quad H = \underline{1{\cdot}0075};\quad H_2 = \underline{2{\cdot}015}.$$

Die Grössen, welche sich ändern, wenn man g auf eine andere Breite als 45^0 bezieht, sind also:

1. die Atmosphäre (entweder ist die Grösse des Grammgewichts, oder die Anzahl der Dynen veränderlich),

2. die Grösse v_0 (welche von der Grösse der Atmosphäre p_0 (45^0) abhängig ist). Ist die Breite höher als 45^0, so ist

$$p_0 = p_0\ (45^0) \times \vartheta,$$
$$v_0 = v_0\ (45^0) : \vartheta,$$

wo ϑ eine Zahl > 1. $\left(\vartheta = \frac{g}{g\ (45^0)}\right)$

4. Februar 1893.

Zur Abhandlung G. Tammanns: Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen.

Von

J. H. Meerburg.

Im **10.** Bande dieser Zeitschrift veröffentlicht G. Tammann eine Untersuchung, welche er angestellt hat zu entscheiden, ob man berechtigt ist, die Niederschlagsmembranen als Molekülsiebe zu betrachten. Das Verfahren zur Entscheidung dieser Frage schien mir aber nicht ganz einwurfsfrei; daher entschloss ich mich, einige seiner Versuche, etwas abgeändert, zu wiederholen. Da ich hierbei wesentlich andere Resultate erhielt, halte ich es für nicht unwichtig, diese hier mitzuteilen.

Tammann schichtet über eine Lösung von Kupfersulfat (Zinksulfat) oder Leim eine Lösung verschiedener Farbstoffe in Ferrocyankaliumlösung oder Gerbsäurelösung, und sieht nach, ob auch die nicht gefärbte Lösung nach einiger Zeit gefärbt wird. Es schien mir dieses Verfahren daher nicht einwurfsfrei, da hier die Membranen gebildet werden von Lösungen, welche die Stoffe, deren Hindurchgang geprüft werden soll, schon enthalten. In der That sagt Tammann selber: „Nach 24 Stunden hatte sich an der gerbsauren Leim- und der Ferrocyankupfermembran eine starke Fällung gebildet; infolgedessen waren in die Leimlösung alle in der Tabelle verzeichneten Farbstoffe, mit Ausnahme von Lackmus gelangt; ebenso in die Kupferlösung alle mit Ausnahme von Methylviolett 2B etc.“ Und doch bezeichnet Tammann in seiner Tabelle viele dieser Farbstoffe mit impermeabel. Aber was ist diese Fällung anders als eine wiederholte Neubildung der Membranen, und scheint es also nicht, dass die Farbstoffe, auch wenn sie übrigens nicht durchgehen, bei der Bildung doch wohl in die andere Lösung gelangen können?

Ich habe nur mit vier Stoffen experimentiert und wählte dazu solche, die Tammann in seiner Tabelle mit Ziffern anzeichnet, da ihr Verhalten der Porentheorie widersprechen soll, nämlich: Fuchsinchloride, Ponceau 3R, Baumwollenblau und Eosin.

Tammann giebt an:

	Membran aus		
	gerbsaurem Leim	Ferrocyanzink	Ferrocyankupfer
Fuchsinchloride	perm.	imperm.	perm.
Ponceau 3R	perm. sp.	perm. sp.	perm.
Baumwollenblau	imperm.	perm.	imperm.
Eosin	sehr perm.	perm.	sehr perm.

Ich bemühte mich nun, die Farbstoffe erst dann den Lösungen zuzusetzen, nachdem sich die Membran schon gebildet hatte und, nach einigen misslungenen Versuchen, der Membran Festigkeit zu geben, in einer ähnlichen Art, wie es Walden[1]) neuerdings mit Erfolg versucht hat, erreichte ich dies sehr gut, als ich in einem engeren Reagenzglas, vertikal aufgestellt, längs den Wänden die eine Flüssigkeit aus einem engen Kapillarrohr auf die anderen fliessen liess. So habe ich öfters recht schöne Membranen erzeugt. War nun die Membran fertig, so wurde gleich darauf die gefärbte Lösung in gleicher Weise aufgeschichtet.

Aber ich habe auch Versuche angestellt, welche den Tammannschen ganz ähnlich waren, und es zeigte sich in den Resultaten kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden. Die Fällungen, von welchen Tammann spricht, blieben fast ganz aus, als ich das Reagenzrohr auf einem isolierten Pfeiler aufstellte.

Die Konzentrationen waren dieselben wie bei Tammann. Die untere Lösung enthielt bald die eine, bald die andere der Membranogenen.

Meine Resultate waren folgende:

	Membran aus		
	gerbsaurem Leim	Ferrocyanzink	Ferrocyankupfer
Fuchsinchloride	perm.*	imperm.*	imperm.
Ponceau 3R	perm.*	imperm.*	imperm.*
Baumwollenblau	imperm.*	imperm.	imperm.
Eosin	perm.	perm.	—

Die Stoffe, welche mit einem Sternchen versehen sind, zeigten auch ausnahmsweise das entgegengesetzte Verhalten. Das Verhalten von Eosin gegen Ferrocyankupfermembran konnte ich in dieser Weise nicht prüfen, da das von mir verwendete Eosin sich gegen $CuSO_4$ nicht chemisch indifferent ergab.

Wie man sieht, widersprechen meine Beobachtungen der Porentheorie nicht, und sie reihen sich sehr gut ein in die Tabelle, welche Walden von der Permeabilität verschiedener Niederschlagsmembranen gegeben hat.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 699.

Doch hat es auf mich den Eindruck gemacht, dass die Auffassung Tammanns von der Wirkungsweise dieser Membranen die richtige ist. Oft blieben die Flüssigkeiten übereinander geschichtet wochenlang stehen. Dann hatte die Membran sich verdickt und die Farbstoffe waren ganz von dieser aufgenommen, so dass die Flüssigkeit unten und oben ganz farblos war. Es schien also, als ob die Membrane die Farbe gelöst enthielten und die Löslichkeit in dieser viel grösser sei als in den Membranogenenlösungen.

Utrecht, Physik. Universitäts-Laboratorium.

Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur[1]).

Von

Iw. Schröder.

(Mit 3 Textfiguren.)

Stellen wir uns einen Cylinder vor, dessen Boden aus einer halbdurchlässigen Wand besteht; unter dem Stempel desselben befindet sich ein fester Körper, vom Molekulargewicht M, in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, deren osmotischer Druck gleich p sei; der Cylinder selbst taucht in das Lösungsmittel. Lassen wir nun dieses System folgenden Kreisprozess durchlaufen:

a. Bei der Anfangstemperatur T lassen wir das Lösungsmittel hineindiffundieren, derart, dass die Lösung dabei fortwährend gesättigt bleibt und so lange, bis sich ein Kilogramm-Molekül des festen Körpers gelöst hat. Dabei vergrössert sich das Volumen v_0 der Lösung unter dem Stempel bis v_1 und eine Wärmemenge Q (die Lösungswärme des festen Körpers in seiner fast gesättigten Lösung) muss zugeführt werden.

b. Jetzt lassen wir das Lösungsmittel isentropisch hineindiffundieren, die Temperatur der Lösung ändert sich um dT, das Volumen derselben wird v_2 [2]); der osmotische Druck ändert sich dabei um dp.

c. Nun drängen wir das Lösungsmittel bei der Temperatur $T + dT$ so lange hinaus, bis so viel vom festen Körper sich auskrystallisiert hat, dass das Volumen der jetzt bei der Temperatur $T + dT$ gesättigten Lösung auf v_3 fällt. Dabei muss die Wärmemenge Q_1 entzogen werden.

d. Durch eine isentropische Exodiffusion lassen wir diese Lösung in den Anfangszustand zurückkehren.

Die Wärme, welche in diesem Kreisprozess in Arbeit verwandelt wurde, ist:

$$A(v_1 - v_0)\frac{dp}{dt} \cdot dt.$$

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Autors: Berg-Journal, Novemberheft 1890 (russisch).

[2]) Das hineindiffundierende Lösungsmittel muss selbstverständlich in jedem Augenblick die Temperatur des Systems besitzen.

Die Wärmemenge, welche aus dem wärmeren Körper von der Temperatur T in den kälteren von der Temperatur $T + dt$ übergeführt worden ist, Q — die Lösungswärme eines Kilogramm-Moleküls des festen Körpers M in seiner fast gesättigten Lösung; nun muss zwischen diesen Grössen die Beziehung:

$$\frac{A(v_1 - v_0)\frac{dp}{dt}dt}{Q} = \frac{dT}{T} \qquad \text{(I)}$$

bestehen. Ferner lassen wir noch für den osmotischen Druck in dieser Lösung die Gültigkeit der Gleichung

$$pv = RT$$

zu. Setzen wir nun: $v_1 - v_0 = v$; $v = \frac{RT}{p}$ und $AR = 2$ (für Kilogramm-Molekül), so erhalten wir

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q\,dT}{2T^2} \qquad \text{(II)}$$

Da der osmotische Druck der Erniedrigung der Dampfspannung proportional ist, welche ihrerseits proportional s ist, $s = \frac{n}{n+N}$ (n bedeutet die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers, N diejenige des Lösungsmittels), so ist auch der osmotische Druck proportional s. Daher können wir in die Gleichung II anstatt $\frac{dp}{p}$ $\frac{ds}{s}$ setzen.

$$\frac{d}{dt} \cdot 1\text{ nat } s = -\frac{Q}{2T^2}. \qquad \text{(III)}$$

Nehmen wir Q in erster Annäherung konstant an, so können wir diese Gleichung integrieren und erhalten

$$1\text{ nat } s = -\frac{Q}{2T} + C. \qquad \text{(IV)}$$

Diese Gleichung stimmt ihrer Form nach mit denjenigen, welche von van't Hoff und Le Chatelier gegeben sind, überein, nur ist in derselben die Löslichkeit durch $s = \frac{n}{n+N}$, d. h. durch das Verhältnis der Anzahl der gelösten Moleküle zur Gesamtzahl der die gesättigten Lösung bildenden Moleküle ausgedrückt.

Die Konstante in dieser Gleichung lässt sich auf folgende Weise bestimmen: Nehmen wir an, dass die Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist, fortwährend steigt, so nähert sich die Zusammen-

setzung derselben mehr und mehr derjenigen des geschmolzenen festen Körpers[1]) und bei der Temperatur T_0, der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes des festen Körpers, gehen $s = \frac{n}{n+N}$ in 1, und Q in die Schmelzwärme ϱ eines Kilogrammmoleküls desselben über; man erhält also für C:

$$0 = -\frac{Q}{2\,T_0} + C; \quad C = \frac{Q}{2\,T_0} = \frac{\varrho}{2\,T_0};$$

setzt man jetzt diesen Wert der Konstante in die Gleichung IV ein, ändert das Zeichen vor ϱ[2]), so hat man endlich:

$$1 \text{ nat } s = \frac{\varrho}{2} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0\,T}.$$

Selbstverständlich liefert diese Gleichung für Δt den bekannten Raoult-van't Hoffschen Ausdruck für die Erniedrigung des Schmelzpunktes. Differenziert man die Gleichung und setzt für ds $-\Delta s = 0{\cdot}01$, so hat man dabei T_0, beim Schmelzpunkt $s = 1$

$$\Delta t = \frac{0{\cdot}02\,T_0^{\,2}}{\varrho} = \frac{0{\cdot}02\,T_0^{\,2}}{ML}.$$

Es war von Interesse diese Gleichung, welche einen Grenzfall des Lösungsvorgangs eines festen Körpers darzustellen beansprucht, wo derselbe als ein physikalischer Prozess erscheint und einer Verdampfungserscheinung vergleichbar ist, experimentell zu prüfen. Könnte man Fälle finden, wo diese Gleichung die Erscheinung genügendermassen darstellt, so hätte man damit auch für den schon von Lavoisier[3]) vorhergesehenen, von Carnelley[4]) statistisch bewiesenen Zusammenhang der Löslichkeit eines festen Körpers in Flüssigkeiten mit der Temperatur seines Schmelzpunktes in erster Annäherung einen mathematischen Ausdruck gewonnen. Daneben wäre man auch im stande wenigstens einen Teil der gesamten Lösungswärme auszuscheiden und rechnerisch zu verfolgen, nämlich denjenigen, der von dem Flüssigwerden des festen Kör-

[1]) S. Guthrie: „the phenomenon of fusion per se is continuous with an nothing more than an extreme case of liquifaction by solution." Philosoph. Mag. (5) V. 18, p. 112.

[2]) Damit dieselbe negativ ausfällt.

[3]) On voit donc qu'il y a une relation nécessaire entre ces trois choses, solubilité d'un sel dans l'eau froide, solubilité du même sel dans l'eau bouillante, dégré auquel ce même sel se liquéfie par le calorique seul et sans le se cours de l'eau . . Lavoisier: Traité élémentaire de chimie, Tom. II, Partie III, p. 104. 1793.

[4]) Carnelley, Philosoph. Mag. (5 s.), V. 13, p. 180.

pers beim Lösungsakt herrührt, eine Aufgabe, deren Lösung schon Person gesucht hat.

Denn gilt einmal die Gleichung

$$l\,s = \frac{\varrho}{2}\,\frac{T_0 - T}{T_0\,T}, \tag{1}$$

so muss auch die Gleichung

$$\frac{Q}{T} = \frac{\varrho}{T_0} = \text{konst.} \tag{2}$$

gelten, wo Q die Lösungswärme eines Kilogrammmoleküls des festen Körpers M in seiner fast gesättigten Lösung bei der Temperatur T bedeutet.

Es lag mir also ob, solche Körper aufzusuchen, wo der Lösungsvorgang sich in einfachster Weise gestaltet und die chemische Einwirkung sich auf das niedrigste Mass reduziert. Die wässerigen Salzlösungen taugen für diesen Zweck nicht, weil die Hydratbildung[1]) und die fast exceptionelle Stellung des Wassers in der Reihe der Flüssigkeiten von vorn herein keine Hoffnung zulassen, einen so einfachen Lösungsvorgang verwirklicht zu finden.

Man musste also in das fast unberührte Gebiet der Lösungen der Kohlenwasserstoffe und deren nächsten Derivate hineingreifen, weil hier der Erfolg viel wahrscheinlicher zu sein schien.

Wirklich bieten solche Lösungen, so weit ihre Eigenschaften studiert sind, die Merkmale der Einfachheit dar: Die spezifischen Wärmen derselben lassen sich als mittlere der Bestandteile berechnen[2]); der Lösungsakt wird gewöhnlich von einer Expansion und einer negativen Wärmetönung begleitet[3]); die Dampfspannung solcher Lösungen nähert sich auch der mittleren[4]) der Bestandteile. Die Lösungen, welche Al-

[1]) Drückt man die von Kremers (Pogg. Ann. Bd. **92,** 97 und 99) für wässerige Salzlösungen gefundenen Löslichkeitsdaten in $S = \frac{n}{n+N}$ aus, und vergleicht sie mit den von Carnelley beobachteten Schmelzpunkten, so findet man, dass der Zusammenhang der genannten Grössen klar zu Tage tritt. Darüber sind die Mitteilungen des Autors in den Sitzungen der Russischen Chem. Gesellsch., 4./16. Dez. 1886 (Chem. techn. Zeitung **5,** 78) und 5./17. Nov. 1887 (Chem. techn. Zeit. **6,** 25) nachzusehen. Dissertation S. 27—29.

[2]) Bussy et Buignet, Compt. rend. **64,** 330 u. 411. — Schüller, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5,** 116; 192. — Winkelmann, Pogg. Ann. **150,** 605.

[3]) F. Braun, Journ. of Ch. Soc. 1879, S. 547; 1881 S. 202 u. 304. Guthrie, Phil. Mag. (5 s.), V. 18, p. 495.

[4]) F. Braun l. c.; Guthrie l. c.

kohol enthalten, weichen schon von diesem Typus ab, und die Erscheinungen an denselben scheinen einen komplizierteren Charakter zu besitzen [1]).

Diese Lösungen lassen sich also fast als Gemische betrachten und die Gleichung musste an demselben geprüft werden. Da ich ein reines Präparat von *p*-Dibrombenzol besass, so stellte ich auch damit die ersten Versuche an, deren Resultate ich in der Sitzung der Russ. Chem. Ges. 4./16. Dec. 1886 folgenderweise formuliert habe: Die Löslichkeit des *p*-Dibrombenzols in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Brombenzol, Schwefelkohlenstoff) ist nur eine Funktion des Temperaturabstandes von der Schmelztemperatur, und unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Die Versuche wurden festgesetzt mit Naphtalin, mit Dinitrobenzol und bestätigten die gewonnenen Resultate. Auch alkoholische Lösungen wurden berücksichtigt und untersucht, aber ergaben Resultate, wie auch zu erwarten war, welche nicht durch diese Einfachheit sich auszeichnen.

Als Beobachtungsmethode habe ich die Alexejewsche [2]) benutzt, welche die Arbeit mit leicht flüchtigen Stoffen bei höheren Temperaturen gestattet. Bekanntlich besteht das Verfahren darin, dass man die Temperatur beobachtet, bei welcher sich eine minimale Menge des noch nicht gelösten festen Körpers in Berührung mit seiner Lösung verkleinert oder vergrössert. Ausgeführt wird es auf folgende Weise. Ein dünnwandiges Röhrchen von 6 — 7 mm Dichte und $< 1/2$ mm Wandstärke wird mit abgewogenen Mengen des festen Körpers und des Lösungsmittels beschickt (im ganzen 2 — 3 g) und zugeschmolzen. Das Röhrchen wird an ein Thermometer befestigt und in einem Glase mit Wasser unter beständigem Schütteln so weit erwärmt, dass nur noch Spuren von Kryställchen ungelöst bleiben. Hat man diesen Punkt erreicht, so notiert man die Temperatur und schiebt den Brenner, der das Glas erwärmt, zur Seite oder verkleinert die Flamme desselben, und nun wird bei ununterbrochenem Schütteln des Röhrchens die Temperatur abgewartet, wo die Kryställchen zu wachsen anfangen; diese Temperatur wird auch notiert.

Als Beispiel mag ein Röhrchen mit 78·4 % Naphtalin und 21·5 % Benzol gelten:

[1]) So ist z. B. der Lösungsakt manchmal von einer positiven Wärmetönung begleitet: Guthrie l. c.; die spezifische Wärme ist grösser wie die mittlere etc.; Schüller l. c. Winkelmann l. c.

[2]) W. Alexejew. Wied. Ann. 28, 305.

Bei 62° verbleiben nur wenige Kryställchen, die sich an Zahl und Grösse vermindern.

Bei 60°. Die Kryställchen wachsen und ihre Zahl wird grösser.

Die Temperatur der Sättigung liegt also zwischen diesen beiden Grenzen. Um dieselbe näher zu bestimmen, wiederholt man die Erwärmung und Abkühlung, nun aber schon vorsichtiger, wobei man als Grenzen 61·5° und 60·5° erhält. Nehmen wir nun für die Sättigungstemperatur das Mittel hiervon an, so begehen wir einen Fehler von höchstens einem $^1/_2$ Grade. Durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs kann man die Grenzen einander noch mehr nähern, so dass der Fehler $^1/_4$ Grad nicht übersteigt. Für eine Lösung aber, die nur 33·7 % Naphtalin enthält, lassen sich die Grenzen nicht näher als $25·0° > t > 23·5°$ bestimmen, weil bei geringerer Löslichkeit die Lösungs- und Ausscheidungsprozesse langsamer erfolgen, und das Schütteln, welches mit der Hand ausgeführt wird, nicht energisch genug ist, um sie in erforderlichem Masse zu befördern.

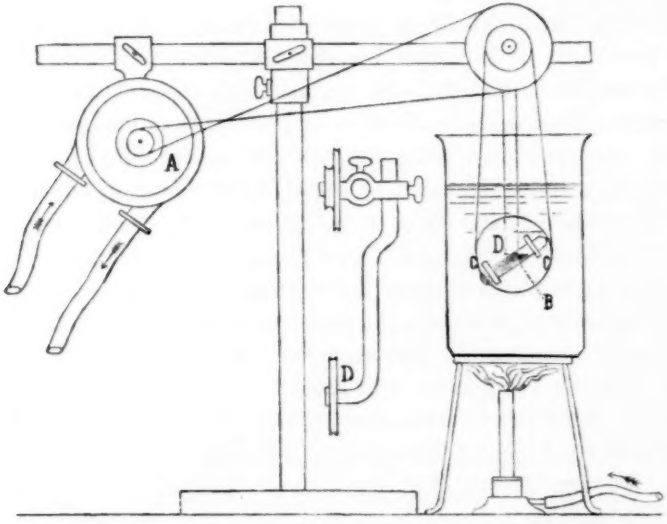


Fig. 1.

Um diesen Mangel der Methode zu vermindern, habe ich folgenden kleinen Apparat konstruiert, der, von einer Raabeschen Turbine betrieben, mir das Schütteln des Röhrchens in gewünschtem Masse erlaubte. Fig. 1. Eine Glasscheibe *D* wird durch die Turbine *A* in Bewegung gesetzt. Durch zwei Gummischlingen *C* wird das Röhrchen *B*

an D befestigt, und der Beobachter hat nur noch die Erwärmung des Glases, worin das ganze System eintaucht, in gewünschter Weise zu regulieren. Die Glasscheibe D stört nicht im mindesten das Beobachten.

Betrachten wir näher die Genauigkeit der Methode: Das Prinzip derselben macht es unmöglich eine übersättigte oder ungesättigte Lösung zu haben. Die Fehler in der Zusammensetzung der Lösung sind unbedeutend ($^1/_2$ mg auf 2 — 3 g. Die ungelöst bleibenden Kryställchen sind unwägbar); der Hauptfehler liegt also in der Bestimmung der Temperatur der Sättigung und kann bei konzentrierteren Lösungen 0·5°, bei schwächeren 1·0° nicht übersteigen.

Da der Zusammenhang der Löslichkeit mit der Temperatur in erster Annäherung durch die Gleichung allgemeiner Form:

$$1 \text{ nat. } s = a(t_0 - t),$$

wo $s = \frac{n}{n+N}$; t_0 und t Schmelz- und Sättigungstemperaturen bedeuten, ausgedrückt wird, so ist der Fehler in der Löslichkeit, der durch den Fehler Δt in der Temperaturbestimmung bedingt wird,

$$\Delta s = as\Delta t,$$

proportional der Löslichkeit selbst.

Dieser Fehler beträgt für zwei Lösungen $s = 0{\cdot}80$ und $s = 0{\cdot}20$, wenn man für die Grösse a den mittleren Wert 0·02 und für $\Delta t = 0{\cdot}5°$ für den ersten Fall und 6·0° für den zweiten einsetzt,

I. $s = 0{\cdot}800$ $\Delta s = 0{\cdot}008$ d. h. höchstens 1 %
II. $s = 0{\cdot}200$ $\Delta s = 0{\cdot}004$ d. h. „ 2 %

der zu bestimmenden Grösse.

Die Fehler, welche von der Unreinheit der Präparate herstammen konnten, suchte ich durch ausschliessliche Wahl solcher Körper zu beseitigen, welche in beliebigen Quantitäten sehr rein dargestellt werden können und schon im Handel ziemlich rein zu haben sind.

Alle Versuche sind mit einem und demselben Thermometer, geteilt in $^1/_2$°, ausgeführt worden, der seinerseits mit einem Normalthermometer von Baudin verglichen wurde.

In den Tabellen bedeutet t_0 die Schmelztemperatur, t die Sättigungstemperatur, p die prozentliche Zusammensetzung, $s = \frac{n}{n+N}$ wie oben das Verhältnis der Anzahl der Moleküle des gelösten festen Körpers zur Gesamtzahl der die Lösung bildenden Moleküle. Als Molekulargewichte sind diejenigen angenommen, welche den Dämpfen der betreffenden Körper entsprechen.

1. Die Lösungen des *p*-Dibrombenzols.

Paradibrombenzol $p\text{-}C_6H_4Br_2$ eigener Präparation zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt $+87{\cdot}0°$, welcher sich durch weitere Reinigung nicht veränderte.

a. Äthylalkohol C_2H_6O von Kahlbaum in Berlin bezogen wurde mit Kalk und Baryt entwässert. Zu Versuchen dienten in Glasröhren eingeschmolzene Fraktionen.

$t°$	p	s	t_0-t
80·0	94·4	0·769	7·0
77·0	87·8	0·584	10·0
75·0	80·5	0·446	12·0
73·5	74·6	0·363	13·5
70·0	57·6	0·209	17·0
65·0	45·3	0·139	22·0
57·5	33·5	0·098	29·5
41·5	19·8	0·045	45·5
31·0	14·6	0·032	56·0

b. Propylalkohol von Kahlbaum, sorgfältig wie oben entwässert, fraktioniert. Die Fraktion Siedepunkt 96·8° — 97·0° bei 748 mm Barometerstand wurde zu Versuchen angewandt.

t	p	s	t_0-t
82·0	96·8	0·909	5·0
77·5	89·3	0·723	9·5
66·5	55·7	0·282	20·5
62·0	43·6	0·194	25·0
54·0	31·0	0·122	33·0

c. Isobutylalkohol von Kahlbaum, sorgfältig entwässert und fraktioniert. Die zu Versuchen verwandte Fraktion siedete bei 109·0° und 755 mm Barometerstand.

t	p	s	t_0-t
80·0	94·6	0·846	7·0
74·0	75·7	0·494	13·0
66·0	53·5	0·265	21·0
56·0	36·5	0·152	31·0
49·5	28·7	0·112	37·5
30·5	15·3	0·054	56·5

d. Athyläther, der mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Äther wurde mit metallischem Natrium entwässert und darüber destilliert. Siedepunkt 34·3° bei 740 mm

t	p	s	t_0-t
70·5	87·8	0·689	16·5
45·0	61·4	0·332	42·0
10·0	29·7	0·118	77·0

e. Schwefelkohlenstoff wurde solange mit Quecksilber geschüttelt, bis das letztere keine Veränderung mehr erlitt. Zur Entwässerung wurde derselbe noch mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und davon abdestilliert. Siedepunkt 45·7° bei 740 mm.

t	p	s	$t_0 - t$
66·0	85·4	0·654	21·0
44·5	66·2	0·387	42·5
16·0	39·4	0·174	71·0
−4·0	23·1	0·088	91·0

f. Benzol Thiophen frei von Kahlbaum wurde dreimal ausfrieren gelassen, wobei der nicht fest gewordene Teil jedesmal entfernt wurde. Schmelzpunkt + 5·7.

t	p	s	$T - t$
68·0	85·9	0·676	19·0
51·0	71·7	0·456	36·0
28·0	50·2	0·251	59·0
12·0	35·9	0·156	75·0

g. Brombenzol von Kahlbaum, sorgfältig getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion 154·5—155·0 bei 750 mm, wurde zu Versuchen verwandt. Spez. Gew. bei $\frac{20^0}{4} = 1{\cdot}4952$ (1·491 nach Brühl) Brom 50·82 % Theorie fordert 50·95 %.

t	p	s	$t_0 - t$
78·0	88·8	0·840	9·0
61·0	68·6	0·588	26·0
50·0	53·9	0·439	37·0
19·0	28·1	0·207	68·0
7·0	20·0	0·143	80·0

In der Zeichnung Fig. 2 sind die Punkte, welche den Lösungen des p-Dibrombenzols entsprechen, durch $\times$ bezeichnet und mit den betreffenden Buchstaben versehen.

2. Naphtalinlösungen.

Naphtalin. Reines Naphtalin des Handels wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 80·0°.

h. Benzol (wie oben).

t	p	s	$t_0 - t$
74·0	92·2	0·877	6·0
65·0	82·9	0·746	15·0
61·0	78·4	0·689	19·0
42·0	56·9	0·446	38·0
35·0	50·1	0·380	45·0
21·0	36·7	0·261	59·0

i. Chlorbenzol. Ein Präparat von Kahlbaum, getrocknet und fraktioniert. Für Versuche wurde die Fraktion 131·5 — 132·0° benutzt. Spez. Gew. bei $\frac{20°}{+4}$ = 1·1073 (1·107 nach Brühl).

t	p	s	$t_0 - t$
70·5	85·6	0·840	9·5
64·5	76·6	0·742	15·5
44·5	51·4	0·482	35·5
34·5	42·3	0·392	45·5
24·0	33·7	0·309	56·0
12·5	25·5	0·232	67·5

j. Tetrachlorkohlenstoff von Kahlbaum bezogen, gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und rektifiziert. Siedepunkt 76·5°.

t	p	s	$t_0 - t$
74·0	87·0	0·889	6·0
68·5	76·9	0·800	11·5
44·0	40·1	0·446	36·0
29·0	25·6	0·293	51·0
4·0	11·3	0·133	76·0

3. Metadinitrobenzollösungen.

Metadinitrobenzol von Kahlbaum; mehrfach umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 89·8°.

k. Benzol (wie oben).

t	p	s	$t_0 - t$
54·0	66·0	0·474	35·8
39·0	49·8	0·315	50·8
29·0	38·0	0·222	60·8
18·0	22·1	0·116	71·8

l. Brombenzol (wie oben).

t	p	s	$t_0 - t$
58·0	54·9	0·531	31·8
52·0	47·9	0·463	37·8
30·5	26·4	0·251	59·5

m. Chloroform aus Chloralhydrat, getrocknet mit Schwefelsäure und rektifiziert. Siedepunkt 60·50° bei 740 mm.

t	p	s	$t_0 - t$
57·0	60·5	0·523	32·8
44·0	45·9	0·377	45·8
32·0	34·4	0·274	57·8
14·0	21·8	0·166	75·8

Die Lösungen von Naphtalin sind mit Zeichen ., des Metadinitrobenzols mit * und entsprechenden Buchstaben versehen.

Nach diesen Daten sind die Kurven Fig. 2 konstruiert, die Ordinaten sind $t_0 - t$, die Abscissen s.

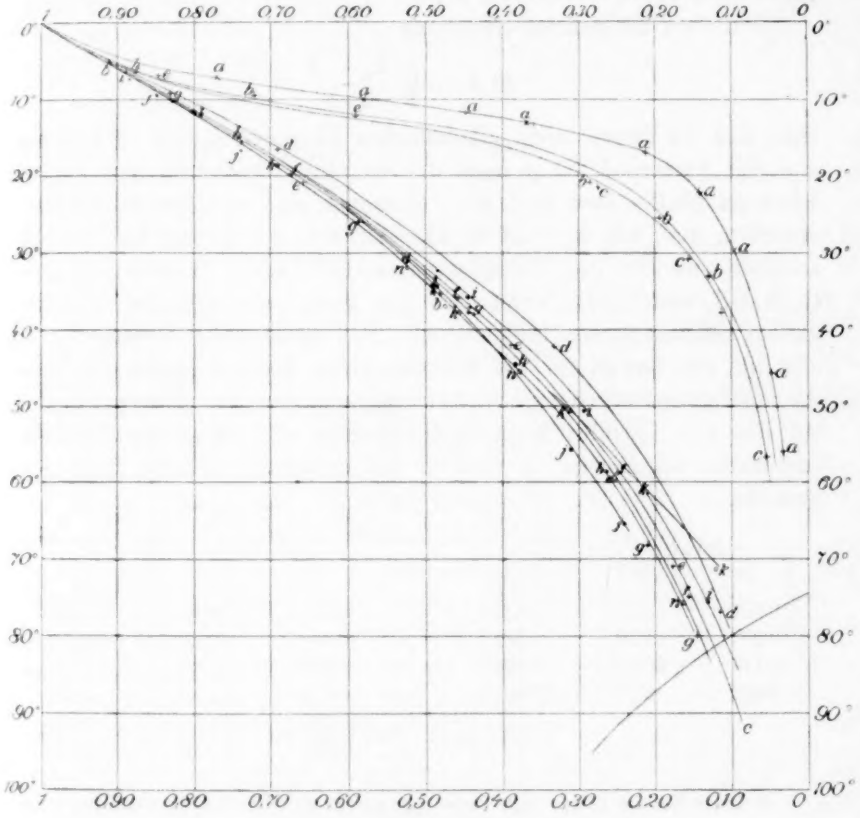


Fig. 2.

Wie man aus der Zeichnung ersieht, fallen die Kurven der nicht alkoholischen Lösungen[1]), manche beinahe sogar ziemlich streng, zusammen; die alkoholischen Lösungen bilden aber eine selbständige Gruppe und die Löslichkeitskurve des *p*-Dibrombenzols in Äther bildet ein Über-

[1]) Die Lösungen von Metadinitrobenzol in Benzol und Brombenzol bei niederen Temperaturen, zeigen eine Abweichung, welche scheinbar sogar mit einem Knick der Kurve verbunden ist. Aber erinnert man sich, dass Dinitrobenzol mit Naphtalin eine krystallinische Verbindung giebt, so lässt sich diese Abweichung mit der Möglichkeit der Bildung einer festen Lösung in Zusammenhang bringen.

gangsglied zwischen beiden Gruppen[1]). Für die nicht alkoholischen Lösungen kann also als erste Annäherung der Satz gelten, dass die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sind.

Die oben entwickelte Gleichung

$$\ln s = \frac{\varrho}{2} \frac{T_0 - T}{T_0 T}$$

lässt sich an diesen nicht alkoholischen Lösungen prüfen, indem man aus den Versuchsdaten ϱ nach der Gleichung berechnet und auf die Konstanz prüft. Man darf aber höchstens eine annähernde Konstanz erwarten, weil, wie es schon Winkelmann (l. c.) gezeigt hat, der Lösungsakt zwischen den Flüssigkeiten, welche dieser Kategorie angehören (z. B. CS_2 und C_6H_6), wenn auch von einer unbedeutenden, doch negativen Wärmetönung begleitet ist. Die annähernde Konstanz muss also als ein Beweis für die Existenz eines Gesetzes gelten, welchem die Sättigungserscheinung in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur des sich lösenden Körpers unterworfen ist. Diese aus den Versuchsdaten berechneten ϱ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

p-$C_6H_4Br_2$ in CS_2			C_6H_6 in C_6H_5		
s	T	ϱ	s	T	ϱ
0·658	338·5	— 4814	0·877	347·0	— 4940
0·387	317·0	— 5032	0·746	338·0	— 4526
0·174	288·5	— 5080	0·689	334·0	— 4498
0·088	269·0	— 5128	0·446	315·0	— 4658
			0·380	308·0	— 4614
			0·261	294·0	— 4678

[1]) Diese Kurven lassen sich recht gut durch die Gleichungen folgender Form wiedergeben:

$$l\ s = (a + b(1 - s))(t_0 - t).$$

Sogar die Löslichkeitskurve in Äthylalkohol lässt sich zwischen $s = 1$ und $s = 0{\cdot}20$ recht gut durch eine solche Formel ausdrücken. Ich führe die Werte von a und b für einige Körperpaare, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, an.

	a	b
p-$C_6H_4Br_2$ in CS_2	— 0·015625	— 0·011246
„ in C_6H_6	— 0·016434	— 0·009487
$C_{10}H_8$ in CCl_4	— 0·01620	— 0·011300
„ in C_6H_6	— 0·01620	— 0·008700
m-$C_6H_4(NO_2)_2$ in $CHCl_3$	— 0·01550	— 0·009350
p-$C_6H_4Br_2$ in C_2H_6O	— 0·01590	— 0·09900

p-$C_6H_4Br_2$ in C_6H_6.

s	T	ϱ
0·676	340·0	— 4788
0·456	323·5	— 5010
0·251	300·5	— 5026
0·156	284·5	— 5040

$C_{10}H_8$ in C_6H_5Cl.

s	T	ϱ
0·840	343.5	— 4450
0·742	337·5	— 4585
0·482	317·5	— 4608
0·392	307·5	— 4468
0·309	297·0	— 4397
0·232	285·5	— 4369

p-$C_6H_4Br_2$ in C_6H_5Br.

s	T	ϱ
0·840	350·5	— 4632
0·588	333·5	— 4812
0·439	322·0	— 5024
0·207	291·5	— 4826
0·143	279·5	— 4862

$C_{10}H_8$ in CCl_4.

s	T	ϱ
0·889	347·0	— 4428
0·800	341·5	— 4476
0·446	317·0	— 4942
0·293	302·0	— 5074
0·133	277·0	— 5148

m-$C_6H_4(NO_2)_2$ in $CHCl_3$.

s	T	ϱ
0·523	330·0	— 4764
0·377	317·0	— 4832
0·274	305·0	— 4922
0·166	287·0	— 4908

Wie man sieht, schwanken sie in den Grenzen 4500 — 5000 Kal., indem sie jedoch mit der Verdünnung zu wachsen scheinen.

Die berechnete Grösse ϱ lässt sich mit der Schmelzwärme von Naphtalin vergleichen, welche von Alluard[1]) bestimmt wurde. Berechnet man seine Zahl — 35·4 Kal. auf ein Molekül, so erhält man — 4531 Kal., was ziemlich gut mit dem berechneten Werte übereinstimmt.

Die Lösungswärme Q bei der Temperatur T lässt sich auch berechnen und mit der beobachteten vergleichen.

Nach der Gleichung

$$\frac{\varrho}{T_0} = \frac{Q}{T} = \text{konst.}$$

berechnet sich Q für Naphtalin, wenn man $\varrho = -4531$ Kal., $T_0 = 353^0$ einsetzt,

$$Q = \frac{\varrho}{T_0}\ T = -\frac{4531}{353}\ T = -12{\cdot}83\ T^2).$$

Die Lösungswärme des Naphtalins in seiner fast gesättigten Lösung in Benzol habe ich auf folgende Weise zu bestimmen gesucht. Naphta-

[1]) Ann. de chimie et de ph. (3) **57**, 438.

[2]) Höchst interessant ist der genaue Zusammenfall der Konstante in dieser Gleichung mit dem doppelten Werte der Atomwärme.

lin wurde in seiner 28·04 % Lösung in Benzol in einem bedeckten Kalorimeter, welches mit Rührwerk versehen war, gelöst. Das in einem inneren Gefässe enthaltene Naphtalin konnte im gewünschten Augenblick mit dem Inhalt des Kalorimeters in Berührung gebracht werden. (Die Vorrichtung werde ich später beschreiben.) Die Temperaturen wurden mit Fernrohr, an einem Baudinschen Thermometer in $^1/_{50}{}^0$ geteilt, abgelesen.

Gewicht der Naphtalinlösung	273·0 g
„ des Naphtalins	9·02 g
Wasserwert des Kalorimeters samt dem Rührer etc.	27·5 „
Anfangstemperatur des Kalorimeters	17·525°
Temperaturminimum (nach 3 Minuten)	15·340°
Korrektion für den Wärmeverlust	+ 0·090°
Die spezifische Wärme der Lösung nach dem Verfahren von Marignac bestimmt	0·378°.

Aus diesen Daten berechnet sich die Lösungswärme eines Moleküls Naphtalin auf — 3827 Kal.

Dieselbe Grösse aus der Gleichung

$$Q = -12{\cdot}83\ T$$

für die Temperatur 16·5° (289·5°) berechnet, ist = — 3714 Kal., was mit dem beobachtetem Werte genügend übereinstimmt. Was endlich die Differenz anbetrifft, so liegt sie gerade in der Grössenordnung derjenigen Wärmetönungen, welche Winkelman (l. c.) bei der Bildung der Lösungen von Benzol in Schwefelkohlenstoff beobachtete, und welche bei der Entwicklung der Gleichung

$$l\,s = \frac{\varrho}{2}\,\frac{T_0 - T}{T_0\,T}$$

unberücksichtigt blieben, also denjenigen Wärmetönungen entsprechen sollen, welche von der Lösung des schon flüssigen Naphtalins in seiner Benzollösung herrühren.

Die erhaltenen Resultate lassen sich am einfachsten derart deuten, dass wir es hier wirklich mit einem höchst einfachen Lösungsvorgange zu thun haben, der sich nicht viel von demjenigen unterscheidet, welcher sich bei der Mischung zweier Gase die aufeinander ohne chemische Einwirkung sind, abspielt, oder sogar der Verdampfung einer Flüssigkeit in einem begrenzten Raum vergleichbar ist. Dass hier wirklich die Sättigungstemperatur nur von der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten festen Körpers abhängig ist, und sehr wenig von der Natur derselben, beweisen folgende Versuche.

Es wurden drei Gemische von Chloroform und Benzol bereitet und die Löslichkeit des Paradibrombenzols in demselben bestimmt. Da die Löslichkeit des Paradibrombenzols in Chloroform mir noch nicht bekannt war, so hatte ich auch dieselbe zu bestimmen. Die Resultate sind auf der Fig. 3 graphisch dargestellt. Die beifolgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der Lösung in s ausgedrückt, Sättigungstemperatur t und die berechneten ϱ.

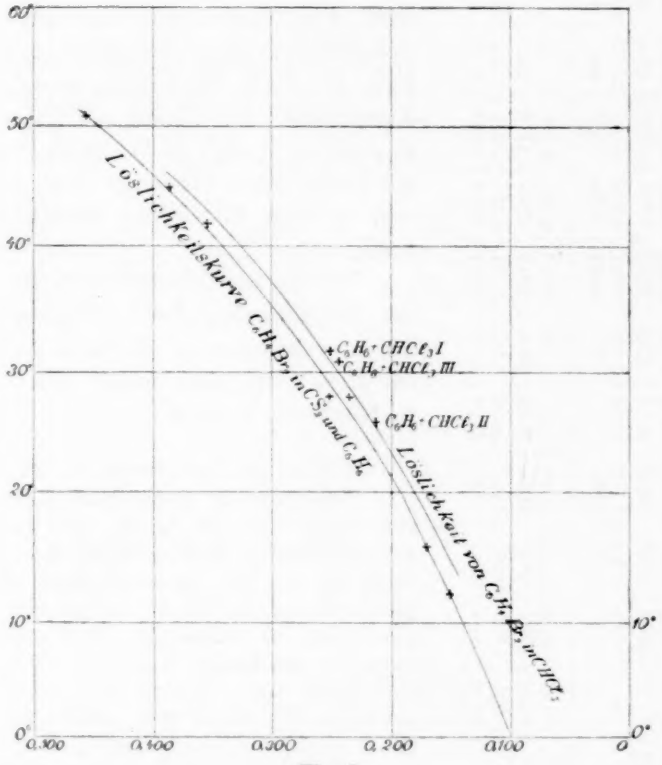


Fig. 3.

		III	II	I		
	s	s	s	s	s	s
$C_6H_4Br_2$	0·251	0·251	0·220	0·255	0·249	0·362
C_6H_6	0·749	0·569	0·491	0·271	0·000	0·000
$CHCl_3$	0·000	0·180	0·289	0·475	0·751	0·638
Temp.	28·0°	31·0°	26·0°	31·5°	28·0°	31·5°
ϱ	— 5026	— 5403	— 5343	— 5398	— 5257	— 5262

Temperatur			— 60°	— 50°	— 40°	— 30°	— 20°	— 10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$C_{10}H_8$	in CS_2	s	0·007	0·014	0·022	0·041	0·062	0·088	0·128	0·182	0·253	0·336	0·442	0·553	0·693	0·847	—
		$-\varrho$	5330	5170	5232	4982	4967	5014	4953	4863	4738	4666	4510	4503	4311	4021	—
	in $CHCl_3$	s	—	—	0·062	0·082	0·109	0·146	0·183	0·241	0·302	0·384	0·477	0·585	0·717	0·863	—
		$-\varrho$	—	—	3812	3901	3959	3970	4101	4061	4128	4095	4089	4075	3911	3520	—
$CH(C_6H_5)_3$	in CS_2	s	0·011	0·016	0·025	0·033	0·046	0·067	0·092	0·164	0·192	0·259	0·354	0·447	0·533	0·649	0·786
		$-\varrho$	4596	4720	4731	4933	5046	5052	5126	4512	4844	4756	4490	4427	4648	4719	4786
	in $CHCl_3$	s	—	0·054	0·066	0·080	0·103	0·130	0·167	0·207	0·257	0·315	0·384	0·462	0·553	0·658	0·792
		$-\varrho$	—	3332	3486	3652	3725	3813	3846	3931	3992	4067	4138	4246	4376	4678	4635

Wie sich aus der Zeichnung ergiebt, ist nur eine unbedeutende Verminderung der Löslichkeit eingetreten; eine entsprechende unbedeutende Vergrösserung von ϱ hat auch stattgefunden; im ganzen aber ist doch der Satz bestätigt, dass die Löslichkeit durch die Anzahl, nicht durch die Natur der Moleküle des Lösungsmittels bedingt wird. Die unbedeutende Änderung stammt sicher von der Natur der Moleküle, und ein Fall, wo keine Einwirkung zwischen den Komponenten der Lösung stattfindet, wäre ja auch ein idealer; in Wirklichkeit können wir besten Falls nur solche Fälle beobachten, wo diese Einwirkung verhältnismässig gering ist.

Für die alkoholischen Lösungen liegen die Verhältnisse anders[1]), darüber werde ich in einer speziellen Notiz mitteilen, da ich diese Frage noch weiter experimentell zu bearbeiten gedenke.

[1]) Journ. der Russ. Chem. Ges. **22**, 550.

Herr Etard hat neulich einen Artikel publiziert (Compt. rend. **115**, Nr. 22, p. 950, worin wertvolles Material zur Prüfung unseres Gesetzes enthalten ist. Ich habe aus seinen Daten ϱ herausgerechnet, und wie aus der beifolgenden Zusammenstellung zu ersehen, ist die Konstanz desselben für ein Temperaturintervall von — 60 bis + 80 für die Paare: $C_{10}H_8$ in CS_2, $C_{10}H_8$ in $CHCl_3$ und $CH(C_6H_5)_3$ in CS_2 recht befriedigend. Was das abweichende Verhalten von ϱ in $CH(C_6H_5)_3$ in $CHCl_3$ anbetrifft, so hat es seinen Grund, wie ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, in einer positiven Verdünnungswärme. Die Daten für die Hexanlösungen habe ich nicht berechnet, weil die Naphtaherkunft des Hexans zu wenig Bürgschaft bietet für seine Individualität.

Auch möchte ich Herrn Etard die Priorität „de proposer le premier une ligne de solubilité comme le lieu des points de fusion de melanges du dissolvant avec le corps dessous" l. c. S. 951 absprechen.

Es gelten somit in der Körperklasse, wo bei der Bildung der Lösung keine Änderung der spezifischen Wärmen stattfindet, für die Sättigungserscheinung der Lösung eines festen Körpers in Flüssigkeit folgende zwei Grenzgesetze:

$$\text{I.} \quad 1 \text{ nat } s = \frac{\varrho}{2} \frac{T_0 - T}{T_0 T}$$

und

$$\text{II.} \quad \frac{Q}{T} = \frac{\varrho}{T_0} = \text{konst.}$$

als Folgerung daraus, welche auf die Existenz einer einfachen Gesetzmässigkeit hinweist, die zwischen der Schmelzwärme, absoluten Temperatur des Schmelzpunktes und dem Molekulargewicht des Körpers zu bestehen scheint, — eine solche ist ja für die Verdampfungserscheinung erwiesen.

St. Petersburg, Laboratorium des Berg-Instituts, 2. Februar 1893.

Elektrometrische Analyse.

Von

Robert Behrend.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung verdankt ihre Entstehung einer gelegentlichen Übung in der Handhabung physikalischer Apparate, für welche Herr Professor Ostwald mir in freundlichster Weise die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung gestellt hatte. Für die Anregung zu der Untersuchung sowie für die bereitwillige Überlassung von Apparaten zur Fortführung derselben im I. chemischen Laboratorium der Universität bin ich Herrn Professor Ostwald zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Die nahen Beziehungen der Potentialdifferenzen, welche an der Berührungsfläche verschieden konzentrierter Lösungen von Elektrolyten auftreten, zu den osmotischen Drucken der Ionen in den Elektrolyten sind zuerst von W. Nernst (diese Zeitschr. **4**, 129 ff.) erkannt und experimentell nachgewiesen worden. Die elektromotorische Kraft ist nach Nernst (a. a. O. S. 138) dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der osmotischen Drucke (p) der Ionen sowie der absoluten Temperatur proportional und ferner abhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{\cdot}860\ T \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_1}{p_2} + 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

Auch die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte sind in demselben Sinne von Nernst erörtert worden. Für bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden (Metall in einer Salzlösung desselben Metalls) finden die Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und osmotischem Druck der Ionen ihren Ausdruck in der Gleichung (a. a. O. S. 148):

$$\varepsilon = 0{\cdot}860 \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

für bezüglich des Anions umkehrbare Elektroden (z. B. mit Chlorsilber überzogenes Silber in Chlorkaliumlösung) in der Gleichung

$$\varepsilon^1 = 0{\cdot}860 \ln \frac{p}{P_1} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

P, ursprünglich als Integrationskonstante in der Rechnung erhalten, ist von Nernst in ihrer physikalischen Bedeutung charakterisiert (a. a. O. S. 22) und als elektrolytische Lösungstension bezeichnet. P ist danach als der Druck aufzufassen, unter welchem die Elektrode Ionen in Lösung zu schicken bestrebt ist.

In allgemeinster Form sind diese Beziehungen zwischen osmotischem Druck der Ionen und elektromotorischer Kraft von Ostwald (Lehrbuch 2. Aufl. II. 1, 827) formuliert in der Gleichung

$$- n_i R T \, d(\ln p) = n_e \varepsilon_0 \, d\pi$$

$$d\pi = - \frac{n_i}{n_e} \cdot \frac{RT}{\varepsilon_0} \, d(\ln p),$$

wo R die Gaskonstante ist, T die absolute Temperatur, p der osmotische Druck der Ionen, π die elektromotorische Kraft, ε_0 die Konstante des Faradayschen Gesetzes, n_i ein Faktor, welcher die Anzahl der von dem Drucke p_1 auf p_2 übergehenden Molekeln und n_e ein Faktor, welcher die Anzahl der vom Potential π_1 auf π_2 übergehenden elektrolytischen Äquivalente bezeichnet.

Die Konstante $\frac{RT}{\varepsilon_0}$ ist für Zimmertemperatur $(17^0) = 0{\cdot}0251$ Volt,

also $$d\pi = - \frac{n_i}{n_e} \, 0{\cdot}0251 \, . \, d(\ln p)$$

oder $$= - \frac{n_i}{n_e} \cdot 0{\cdot}058 \, d(\log p).$$

Integriert ergiebt die Gleichung

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = \frac{n_i}{n_e} \cdot 0{\cdot}058 \log \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \text{ Volt.}$$

Für die Potentialdifferenz zwischen einem einwertigen Metalle und einer Salzlösung desselben Metalls ergiebt sich, da $\frac{n_i}{n_e} = 1$ wird,

$$\pi = 0{\cdot}058 \log \left(\frac{P}{p} \right).$$

Für eine Kette: Metall — Salzlösung 1 — Salzlösung 2 — Metall kommen zunächst die elektromotorischen Kräfte zwischen den Elektroden und den Salzlösungen in Betracht; diese sind, wenn beide Elektroden aus demselben Metall bestehen:

$$\pi_1 = 0{\cdot}058 \log \left(\frac{P}{p_1}\right)$$

$$\pi_2 = 0{\cdot}058 \log \left(\frac{P}{p_2}\right).$$

Da beide einander entgegenwirken, so ergiebt sich die gesamte elektromotorische Kraft an den Elektroden

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = 0{\cdot}058 \log \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

Die an der Grenzfläche der Lösungen auftretenden elektromotorischen Kräfte lassen sich in einfacher Weise berechnen, wenn man die Summe der osmotischen Drucke der Ionen in beiden Lösungen gleich macht. Für verdünnte Lösungen leicht dissociierbarer Salze erreicht man dies annähernd, wenn man dieselben gleichkonzentriert macht. Bei den folgenden Versuchen ist diese Bedingung meist erfüllt worden, indem wenn möglich $^1/_{10}$-normale Salzlösungen verwendet wurden.

In diesem Falle ist (Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl. II, 1, S. 850) $\pi = 0{\cdot}0002\ T \log \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}$, wo U und V die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen darstellen. Nur für den Fall einer grossen Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten weicht der Wert $\frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}$ stark von 1 und mithin sein Logarithmus von 0 ab. Die von Planck für verschiedene Lösungen berechneten Werte für π (Wied. Ann. **40**, 561 ff.), die sich mit Nernsts Messungen in guter Übereinstimmung befinden, steigen dementsprechend nur in den Fällen, wo die enorm grosse Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs einseitig ins Spiel kommt, auf mehrere hundertstel Volt. Da es sich bei der folgenden Untersuchung durchweg um sehr bedeutende Potentialdifferenzen an den Elektroden handelte, konnten die geringen elektromotorischen Kräfte zwischen den Lösungen zunächst vernachlässigt werden.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden desselben Metalles, welches beiderseits in miteinander kommunizierenden Lösungen steht, giebt nun ein direktes Mass für die Konzentration der Ionen des Metalles in den betreffenden Lösungen (Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl. II, 1, 881). Für einwertige Metalle haben wir

$$\frac{\pi}{0{\cdot}058} = \log \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

Ist die Konzentration der Metallionen in der einen Lösung bekannt, so ist sie es auch in der anderen. Man kann auf diese Weise die An-

wesenheit von Metallionen in Lösungen, in denen das Metall durch chemische Reaktionen überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, nicht nur nachweisen, sondern auch die Konzentration der Ionen quantitativ bestimmen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich zunächst die Potentialdifferenzen von Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze gegen einander bestimmt.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt.

Die Lösungen befanden sich in kleinen cylindrischen Gläschen von 50 mm Höhe und 15 mm Durchmesser. Durch den luftdicht schliessenden Stöpsel führte ein unten geschlossenes mit Quecksilber gefülltes Glasröhrchen zur Quecksilberelektrode hinab. Die Verbindung mit der Elektrode war durch ein eingeschmolzenes Stückchen Platindraht hergestellt. Etwa in der Höhe von 30 mm trugen die Gläschen ein rechtwinklig nach unten gebogenes Glasröhrchen, dessen unteres Ende durch ein Bäuschchen Filtrierpapier geschlossen war. Die Verbindung zwischen zwei solchen Gläschen wurde durch Eintauchen der Ansatzröhrchen in ein mit $n/_{10}$ Kaliumnitratlösung gefülltes Schälchen hergestellt. In das Quecksilber der inneren Röhrchen tauchten die zum Elektrometer führenden Drähte. Diese Anordnung gestattet ein schnelles und bequemes Auswechseln der einzelnen Lösungen.

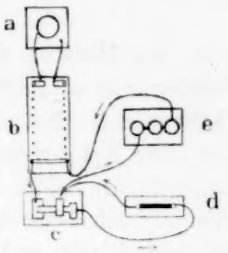


Fig. 1.

a. Leclanché.
b. Widerstandskasten.
c. Schlüssel.
d. Elektrometer.
e. Lösungen.

Zur Messung diente ein Lippmannsches Kapillarelektrometer in der von Le Blanc (diese Zeitschr. **5**, 471, s. a. Ostwald, Lehrb., 2. Aufl., II, 1, 813) beschriebenen Form. Der ganze Apparat zeigte folgende Anordnung.

Während der Ruhestellung des Schlüssels ist das Elektrometer in sich geschlossen, beim Niederdrücken wird die durch Pfeile angedeutete Verbindung hergestellt. Der Widerstandskasten ist in 9×100 plus 10×10 Einheiten eingeteilt. Indem man von der Stelle ausgeht, wo die Zehner und Hunderter aneinander grenzen, kann man durch Verschieben des Drahtes links in Sprüngen von $^1/_{10}$ der elektromotorischen Kraft des Leclanché, durch Verschieben des Drahtes rechts in Sprüngen von $^1/_{100}$ fortschreitend entsprechende elektromotorische Kräfte derjenigen der zu messenden Kette entgegenschalten und dadurch das Elektrometer annähernd in die Nullstellung zurückbringen.

Man bestimmt nun am Widerstandskasten zwei Potentialdifferenzen, zwischen denen die der zu messenden Kette liegt, und bestimmt die

Bruchteile des Intervalls nach Verhältnis der Ausschläge. (Vgl. Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl. II, 1, 812.)

Das Elektrometer gab für $^1/_{100}$ Leclanché 3 — 4 Skalenteile Ausschlag, Zehntel-Skalenteile konnten geschätzt werden.

Die elektromotorische Kraft des Leclanché-Elementes wurde von Zeit zu Zeit mit der eines geaichten Kalomel-Elementes verglichen, sie erwies sich als leidlich konstant. Gefunden wurde sie

am	5. November	= 1·194	Volt
„	11. „	= 1·183	„
„	17. „	= 1·198	„
„	22. „	= 1·194	„
„	24. „	= 1·195	„
„	26. „	= 1·192	„
„	6. Dezember	= 1·190	„
„	14. „	= 1·186	„
„	13. Januar	= 1·185	„

Zur Messung wurde stets die zu untersuchende Lösung mit einer solchen von $n/_{10}$ Chlorkalium, dann mit einer Lösung von $n/_{10}$ Bromkalium und schliesslich die Lösungen von Chlorkalium und Bromkalium zu einer Kette zusammengestellt. Nur wenn die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden ersteren Ketten bis auf höchstens einige Tausendstel Leclanché mit der elektromotorischen Kraft der letzten übereinstimmte, wurde die Messung als genau angesehen. Gleichzeitig ermöglichte die Messung der bekannten Potentialdifferenz der Kette Chlorkalium — Bromkalium eine stetige Kontrolle des Zustandes der Apparate.

Meistens wurden sehr schwer lösliche, im analytischen Sinne unlösliche Quecksilbersalze untersucht. Hier war natürlich die Herstellung von $^1/_{10}$-normalen Lösungen unmöglich, und es wurde daher nur das betreffende negative Ion meist in Gestalt des Kalisalzes in $^1/_{10}$-normaler Lösung verwendet. Ausserdem wurde der Lösung stets etwas von dem schwerlöslichen Quecksilbersalz zugefügt. Man erreicht dadurch zweierlei: Einmal sättigt sich die Lösung sehr schnell mit Quecksilberionen, und man erhält sehr bald im Gleichgewicht befindliche Lösungen. Zweitens werden etwaige Verunreinigungen der Lösungen durch Salze, welche eine höhere Potentialdifferenz gegen Quecksilber zeigen als das zu untersuchende, unschädlich gemacht. Die Erzeugung der höheren Potentialdifferenz beruht ja darauf, dass die betreffenden Stoffe die Quecksilberionen aus den Lösungen entfernen, indem sie sich mit ihnen verbinden, und somit den osmotischen Druck der Quecksilberionen herab-

drücken. Die Anwesenheit des überflüssigen Quecksilbersalzes bedingt aber einen sofortigen Ersatz der entfernten Quecksilberionen.

Die gemessenen Potentialdifferenzen sind natürlich nicht denen gleich, welche die schwerlöslichen Quecksilbersalze in reinem Wasser gegen Quecksilber zeigen würden, sondern höher. Denn da z. B. in einer Lösung von Quecksilberchlorür, wenn letzteres im Überschuss am Boden liegt, das Produkt der Quecksilber- und der Chlorionen nach den Gesetzen der Massenwirkung konstant sein muss, so wird der osmotische Druck der Quecksilberionen durch die in der Chlorkaliumlösung vorhandenen Chlorionen entsprechend herabgedrückt.

Eine direkte Bestimmung des osmotischen Druckes der Quecksilberionen in einer Lösung von Quecksilberchlorür in reinem Wasser durch Messung der Potentialdifferenz würde abgesehen von der Schwierigkeit, welche das geringe Leitvermögen der Lösung bedingt, an der Unmöglichkeit scheitern, hinlänglich reines Wasser zu beschaffen.

Aus demselben Grunde, aus dem die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und reinem Wasser nicht unendlich gross gefunden wird, wie es die Theorie verlangt, sondern kleiner, würde auch die Potentialdifferenz der Quecksilberchlorürlösung gegen Quecksilber zu klein gefunden werden. Genau wie in reines Wasser würden auch in die Quecksilberchlorürlösung durch den gelösten Sauerstoff oder andere Verunreinigungen weitere Quecksilberionen hineingebracht werden[1]).

Bis auf eine kleine Korrektionsgrösse kann man aber den osmotischen Druck der Ionen einer reinen Quecksilberchlorürlösung aus der Potentialdifferenz der Lösung des Quecksilberchlorürs in Chlorkaliumlösung von bekanntem Gehalt berechnen. Er ist gleich der Quadratwurzel aus dem Produkt des Druckes der Quecksilberionen in letzterer Lösung und des Druckes der Chlorionen. Den Druck der Quecksilberionen kann man aber aus der Potendialdifferenz, den der Chlorionen aus dem Gehalt der Lösung an Chlorkalium unter Berücksichtigung der aus der Leitfähigkeit zu bestimmenden Dissociation der Lösung berechnen.

Die im folgenden gebrauchten Bezeichnungen + und — beziehen sich auf die Ladung, welche die Quecksilberelektrode unter der betreffenden Lösung annimmt, so dass also der Ausdruck

$$HgCl \text{ in } n/_{10}\, KCl : HgBr \text{ in } n/_{10}\, KBr = +0{\cdot}119 \text{ Volt}$$

bedeutet, dass im Verbindungsdrahte der positive Strom vom Quecksilber unter der Quecksilberchlorürlösung zum Quecksilber unter der Bromürlösung fliesst.

[1]) Vgl. Warburg, Wied. Ann. N. F. **28**, 328.

Die ersten Versuche wurden angestellt, um experimentell die erwartete Thatsache zu erhärten, dass die Potentialdifferenz der Kette Quecksilber in Lösung *A* zu Quecksilber in Lösung *B* gleich ist der Summe der Potentialdifferenzen von *Hg* in Lösung *A* zu *Hg* in Lösung *C* und von *Hg* in Lösung *C* zu *Hg* in Lösung *B*.

Folgende Werte wurden gefunden:

HgJ in $^n/_{10}$ *KNO*$_3$: *HgCl* in $^n/_{10}$ *KCl*	=	+ 0·152 Volt
HgCl in $^n/_{10}$ *KCl* : *HgBr* in $^n/_{10}$ *KBr*	=	+ 0·116 „
		+ 0·268 „
HgJ in $^n/_{10}$ *KNO*$_3$: *HgBr* in $^n/_{10}$ *KBr*	=	+ 0·267 „

Der Wert der Potentialdifferenz in den Ketten mit Quecksilberjodür ist ein zufälliger, von den Verunreinigungen der Salpeterlösung abhängiger. Bestimmte Werte erhält man erst durch Zusatz von Jodkalium. Während Quecksilber unter Quecksilberjodür in Salpeterlösung positiv gegen *Hg* unter *HgCl* in *KCl* wird, kehrt sich das Verhältnis auf Zusatz einer Spur Jodkalium zur Salpeterlösung geradezu um. Weiterer Zusatz von Jodkalium bewirkt eine Änderung in demselben Sinne, und zwar wird die Wirkung gleicher Zusätze um so geringer, je mehr Jodkalium bereits in der Lösung vorhanden ist — wie es nach den Gesetzen der Massenwirkung zu erwarten ist.

HgCl in $^n/_{10}$: *HgJ* in $^n/_{10}$ *KNO*$_3$					= − 0·152 V.
„	„	+ 1	Tropfen	$^n/_{10}$ *KJ*	= + 0·123 „
„	„	+ 2	„	„	= + 0·161 „
„	„	+ 3	„	„	= + 0·192 „
„	„	+ 4	„	„	= + 0·209 „
„	„	+ 5	„	„	= + 0·215 „
„	„	+ 6	„	„	= + 0·218 „

Für die folgenden Versuche wurde die Lösung von Quecksilberjodür in $^n/_{10}$ *KNO*$_3$ nach Zusatz von 6 Tropfen *KJ* verwendet.

Die zehntelnormale Lösung von Merkuronitrat enthielt so viel freie Salpetersäure, dass die Ausscheidung von basischem Salz verhindert war. Quecksilberchlorür und -bromür waren im Überschuss in $^n/_{10}$ *KCl* und $^n/_{10}$ *KBr* suspendiert. Die abgekürzten Bezeichnungen dürften wohl nicht missverständlich sein.

HgNO$_3$: *HgCl*	= + 0·356 V.	Sa. + 0·472;	*HgNO*$_3$: *HgBr* = + 0·473
HgCl : *HgBr*	= + 0·116 „	„ + 0·217;	*HgCl* : *HgJ* = + 0·218
HgBr : *HgJ*	= + 0·101 „		
	+ 0·573 „		
HgNO$_3$: *HgJ*	= + 0·572 „		

Nach achttägigem Stehen der Lösungen in den zur Messung dienenden Zellen hatte sich nur die Lösung von Quecksilberjodür in Salpeter und Jodkalium wesentlich geändert, indem $HgCl:HgJ$ anstatt $+0{\cdot}218 = +0{\cdot}067$ gefunden wurde.

Auf erneuten Zusatz von 6 Tropfen $n/_{10}\,KJ$ stellte sich annähernd das frühere Verhältnis wieder her, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$HgNO_3 : HgCl$	$+0{\cdot}360$	$0{\cdot}481$	$HgNO_3 : HgBr$	$+0{\cdot}481$
$HgCl : HgBr$	$+0{\cdot}121$			
$HgBr : HgJ$	$+0{\cdot}106$	$0{\cdot}227$	$HgCl : HgJ$	$+0{\cdot}232$
	$+0{\cdot}587$			
$HgNO_3 : HgJ$	$+0{\cdot}593$			

Für die folgenden Versuche wurde, wie bereits Seite 470 erwähnt, stets Quecksilber unter der zu untersuchenden Lösung einmal mit Hg unter $n/_{10}\,KCl$ und dann mit Hg unter $n/_{10}\,KBr$ zur Kette zusammengestellt. Angegeben sind nur die Potentialdifferenzen der ersteren Kette. Der Ausdruck Lösung $A = \pm n$ Volt bedeutet, dass das Quecksilber unter der betreffenden Lösung positiv oder negativ gegen Quecksilber unter $n/_{10}\,KCl$ bei Gegenwart von überschüssigem $HgCl$ wird.

Die sehr oft gemessene Lösung $HgBr$ in $n/_{10}\,KBr$ wurde $= -0{\cdot}119$ Volt gefunden. Die Abweichungen betrugen nur $^1/_{1000}$ Volt.

Die Jodverbindungen des Quecksilbers zeigten folgende Potentialdifferenzen:

$$HgJ \text{ in } n/_{10}\,KJ = -0{\cdot}295 \text{ V}$$

Dieselbe Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert $-0{\cdot}365$ V.

Besondere Beachtung verdienen die Lösungen leicht löslicher Quecksilbersalze, welche trotzdem eine hohe Potentialdifferenz gegen Quecksilber aufweisen. Hierher gehört die Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium. Die hohe Potentialdifferenz erklärt sich daraus, dass die Ionen des komplexen Salzes K_2HgJ_4 $2\,K$ einerseits und HgJ_4 andererseits sind. Quecksilberionen sind also nur in einem der weiteren Dissociation des Ions HgJ_4 entsprechenden Betrage vorhanden[1]).

$n/_{10}$ Jodkalium wurde durch längere Digestion mit frisch gefälltem Merkurijodid gesättigt. In der Lösung ist die Verbindung K_2HgJ_4 anzunehmen.

10 ccm $n/_{10}\,K_2HgJ_4$		$= -0{\cdot}244$ V.
„ „	+ 9 ccm $n/_{10}\,KJ$	$-0{\cdot}277$ „
„ „	+ 10 „ „	$-0{\cdot}276$ „
„ „	+ 11 „ „	$-0{\cdot}280$ „
Nach Ansäuern mit Schwefelsäure		$-0{\cdot}316$ „

[1]) Ostwald. Lehrbuch. 2. Aufl. II, 1, 879.

Ein zweiter Versuch gab folgende Zahlen:

$^n/_{10}\ K_2HgJ_4$	$= -0{\cdot}241$ V.
Nach Ansäuern mit Schwefelsäure	$= -0{\cdot}321$ „
Mit Natronlauge wieder übersättigt	$= -0{\cdot}250$ „

Die Messungen sind deshalb nicht als sehr genau anzusehen, weil die Lösungen in Berührung mit der Quecksilberelektrode sehr schnell Quecksilberjodür abscheiden. Immerhin wird aber während der Zeit, welche die Messungen beanspruchen, nur ein kleiner Teil des Jodides reduziert; die Lösung gab mit Schwefelammonium nach Beendigung der Versuche einen reichlichen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

Fügt man zu der mit Merkurijodid gesättigten Lösung von $^n/_{10}\ KJ$ noch einmal das gleiche Volum $^n/_{10}$ Jodkalium von vornherein hinzu, so findet die Bildung von Jodür an der Elektrode nur sehr langsam statt. Eine solche Lösung zeigte eine Potentialdifferenz von $-0{\cdot}264$ V., nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure $-0{\cdot}315$ V.

Unter einer Lösung von Merkurijodid in stark überschüssigem Jodkalium bleibt Quecksilber vollständig blank. Potentialdifferenz gemessen $-0{\cdot}289$. Eine Reduktion findet demnach wenn überhaupt nur sehr langsam statt. Das ist zu erwarten, da Quecksilberjodür bekanntlich durch überschüssiges Jodkalium unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Kaliumquecksilberjodid gelöst wird. Ob die Reaktion

$$2\,HgJ + 2\,KJ = K_2HgJ_4 + Hg$$

im direkten oder im umgekehrten Sinne verläuft, hängt demnach von dem Mengenverhältnis der Reagentien ab. Wie bei jeder umkehrbaren Reaktion tritt schliesslich ein nur von den wirksamen Mengen abhängiger Gleichgewichtszustand ein, gleichgültig, von welchem Zustande des Systems man ausgeht.

Interessant ist der Zusammenhang des Gleichgewichtszustandes mit der Potentialdifferenz. Es hat sich im Verlaufe dieser Untersuchung gezeigt, dass sich immer diejenigen möglichen Quecksilberverbindungen bilden, deren Lösungen gegen Quecksilber die höchste Potentialdifferenz, also den geringsten osmotischen Druck der Ionen zeigen, wenn nicht besondere im entgegengesetzten Sinne wirkende Kräfte überwiegen. Auf diesen Satz wird noch mehrfach zurückzugreifen sein. Aus den oben angeführten Messungen, die für diesen Zweck allerdings noch vervollständigt werden müssen, lässt sich wenigstens so viel ersehen, dass der Gleichgewichtszustand der Lösung, welche Quecksilberjodür, Kaliumquecksilberjodid, Jodkalium und Quecksilber enthält, derjenige zu sein scheint, in welchem die Lösung die höchste Potentialdifferenz gegen Quecksilber aufweist, also am wenigsten freie Quecksilberionen enthält.

Für HgJ in $n/_{10}$ KJ wurde die Potentialdifferenz — 0·295 gefunden. Eine solche Lösung ändert sich nur sehr langsam, ist also nahezu im Gleichgewicht.

Die Lösung von $n/_{10}$ K_2HgJ_4 mit dem gleichen Volum $n/_{10}$ KJ zeigt die Potentialdifferenz — 0.27, schon ziemlich nahe übereinstimmend mit der der Lösung von HgJ in $n/_{10}$ KJ. Wie erwähnt scheidet Quecksilber aus der Lösung nur sehr langsam Jodür ab. Die Konzentration der Quecksilberionen ist nahezu gleich der in ersterer Lösung. Die Lösung von Quecksilberjodid in stark überschüssigem $n/_{10}$ KJ, deren Potentialdifferenz — 0·289 beträgt, wird durch Quecksilber überhaupt nicht mehr sichtbar verändert.

Dagegen wird die Lösung von $n/_{10}$ K_2HgJ_4, deren Potentialdifferenz nur 0·244 V. ausmacht, durch Quecksilber sehr schnell reduziert.

Quecksilberrhodanür in $n/_{10}$ Rhodankalium zeigt eine Potentialdifferenz von — 0·047 V. Die Differenz entspricht etwa derjenigen, welche die meisten Verbindungen geben, in denen Quecksilber an Stickstoff gebunden ist, während die Schwefelverbindungen durchweg weit höhere Differenzen aufweisen. Man könnte diese Thatsache als Wahrscheinlichkeitsgrund dafür annehmen, dass im Rhodanür das Quecksilber an Stickstoff gebunden ist.

Ammoniumverbindungen des Quecksilbers.

NH_2Hg_2Cl	in $n/_{10}$	NH_3	=	— 0·075 V.
„	„	KCl	=	— 0·002 „
„	„	$ClNH_4$	=	— 0·000 „
NH_2Hg_2Br	„	NH_3	=	— 0·087 „
NH_2Hg_2Br	„	NH_3 : $HgBr$	in $n/_{10}$ KBr =	+ 0·024
„	„	KBr : „	„ „ =	0·000

Die Potentialdifferenz der Quecksilberammoniumverbindungen in $n/_{10}$ NH_3 liegt um rund 0·08 V. höher als die von $HgCl$ in $n/_{10}$ KCl, um etwa 0·02 tiefer als die von $HgBr$ in $n/_{10}$ KBr. Das Ammoniak setzt also den osmotischen Druck der Quecksilberionen weiter stärker herab als die löslichen Chlorverbindungen und etwas weniger energisch als die Bromverbindungen. Dem entsprechend wird Quecksilberchlorür leicht und vollständig in die Ammoniumverbindung verwandelt, aber auch das Bromür erleidet noch die analoge Umwandlung.

Dagegen war zu erwarten, dass Quecksilberjodür, wenn überhaupt, nur schwierig durch Ammoniak angegriffen werden würde; denn die Po-

tentialdifferenz des Jodquecksilbers in Jodkaliumlösung ist um rund 0·2 V. grösser, als die der Ammoniumverbindungen in Ammoniak. Die Reaktion

$$2\,HgJ + 2\,NH_3 = NH_2Hg_2J + JNH_4$$

sollte demnach im direkten Sinne nur dann verlaufen, wenn ein grosser Überschuss von Ammoniak die geringe Neigung zur Bildung der Ammoniumverbindung ausgleicht.

In der That wird Quecksilberjodür von verdünntem Ammoniak so gut wie gar nicht verändert; erst bei längerer Behandlung mit sehr konzentriertem Ammoniak wird es in eine schwarze Ammoniumverbindung übergeführt, die jedoch beim Auswaschen mit Wasser, ja mit verdünntem Ammoniak sofort zerlegt wird und gelbes Quecksilberjodür (oder Oxyjodür?) hinterlässt.

Als die nicht weiter ausgewaschene Ammoniumverbindung in $n/_{10}$ NH_3 suspendiert wurde, wobei sie, wie erwähnt, sofort gelb wurde, ergab die Lösung eine Potentialdifferenz von ca. — 0·15 V. Das Konstantwerden der sehr schwankenden Werte wurde nicht abgewartet.

Harnstoff wirkt bei Gegenwart von Natriumkarbonat ganz ähnlich wie Ammoniak, bei Gegenwart von Natriumbikarbonat giebt er dieselben Werte wie letzteres allein. Das Nitrat wirkt wie ein Alkalinitrat, auch freier Harnstoff vermag den osmotischen Druck der Quecksilberionen in einer Alkalinitratlösung nicht herabzudrücken.

Reine Harnstofflösung konnte nicht geprüft werden, da sie zu wenig leitet.

$n/_{10}$ Harnstoffnitrat	+ 0·237 V.
„ „ nach Zusatz von ca. $^1/_2$ Vol. $n/_{10}$ $HgNO_3$	+ 0·347 „
„ KNO_3 mit 1 Tropfen $n/_{10}$ $HgNO_3$	+ 0·300 „
nach Zusatz von $^1/_2$ Vol. $n/_{10}$ Harnstoff	+ 0·283 „
$n/_{10}$ Harnstoff mit ca $^1/_{10}$ Vol. $n/_{10}$ $NaHCO_3$ und 2 Tropfen $n/_{10}$ $HgNO_3$	+ 0·099 „
Dasselbe mit ca. dem gleichen Volumen $n/_{10}$ $NaHCO_3$	+ 0·086 „
($NaHCO_3$ allein	+ 0·114 „)
$n/_{10}$ Harnstoff mit etwas $n/_{10}$ $NaOH$ und 2 Tropfen $HgNO_3$	— 0·141 „
($n/_{10}$ $NaOH$ allein	— 0·119 „)
$n/_{10}$ Harnstoff und 2 Tropfen $HgNO_3$ nach Zusatz einiger Tropfen Na_2CO_3	— 0·029 „
Dasselbe mit ca. $^1/_2$ Vol. 5% Na_2CO_3	— 0·063 „
($n/_{10}$ Na_2CO_3 allein	+ 0·086 „)

Im letzteren Falle kommt die Erniedrigung des osmotischen Druckes der Quecksilberionen auf Rechnung des Harnstoffes, da Natriumkarbonat allein eine weit geringere Wirkung ausübt.

Die Alkaliverbindungen der organischen Imide wirken wesentlich stärker als Ammoniak, die freien Imide dagegen ganz bedeutend schwächer.

$^n/_{10}$ Succinimidkalium + 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$	— 0·159 V.
Dasselbe nach Zusatz etwa der gleichen Menge festen Succinimids	— 0·161 „
$^n/_{10}$ Succinimid durch etwas $^n/_{10}$ KNO_3 leitend gemacht	+ 0·085 „
nach Zusatz von 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$	+ 0·223 „

Interessant ist das Verhalten des Succinimidquecksilberoxyds. Die Lösung zeigt eine hohe Potentialdifferenz gegen Quecksilber; daraus geht hervor, dass die Verbindung nur sehr wenig dissociiert ist. Im Einklang damit steht auch die Thatsache, dass die Lösung so gut wie gar nicht leitet.

Die Lösung wurde durch Sättigen von $^n/_{10}$ Succinimid mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd dargestellt. Die Potentialdifferenz schwankte um + 0·23 V.

Nach Zusatz von 10 Tropfen $^n/_{10}$ $NaOH$ und 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$ wurde — 0·031 gefunden, nach weiterem Zusatz von überschüssigem Succinimid — 0·027.

$^n/_{10}$ $C_4H_4O_2NHg$ mit Natriumkarbonat und 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$ = — 0·031.

Die Lösung des Succinimidquecksilbers wird durch die Reagentien gefällt, welche gegen Quecksilber eine höhere Potentialdifferenz zeigen als das Succinimidquecksilber, dagegen nicht durch diejenigen, welche eine geringere geben.

Es fällen Ammoniak (— 0·08), Natronlauge (— 0·119), Jodkalium (— 0·24), Schwefelammon (— 0·9), nicht dagegen Natriumkarbonat, -phosphat und -bichromat (+ 0·27 bis + 0·08), letztere auch bei Gegenwart von Karbonat nicht.

Quecksilber bleibt unter der Lösung blank.

Natriumphtalimid	— 0·233 V.
2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$ hinzu	— 0·228 „
Überschüssiges Phtalimid hinzu	— 0·232 „

Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde erst nach etwa einem Tage der konstante Wert + 0·267 gefunden.

Hier entsteht also die Quecksilberverbindung mit dem höheren Druck der Ionen; es ist aber zu beachten, dass bei der Reaktion

$$2\,Hg(C_8H_4O_2N) + H_2,\ SO_4 = 2\,C_8H_5O_2N + Hg_2,\ SO_4$$

der Bildung der Quecksilberionen ein Verschwinden von Wasserstoffionen entspricht.

Cyanverbindungen.

$^n/_{10}$ K_2HgCy_4	— 0·317 V.
Nach Ansäuern mit Schwefelsäure	— 0·020 „
$^n/_{10}$ KCN mit ca. 10% $^n/_{10}$ K_2HgCy_4	— 0·584 „
Nach Ansäuern mit Schwefelsäure	— 0·051 „

Die Potentialdifferenz ist im Vergleich mit derjenigen der übrigen Stickstoffverbindungen auffällig hoch; die Vermutung, dass diese Erscheinung dadurch bedingt sei, dass in den Cyanverbindungen das Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, fand durch die Prüfung einiger Verbindungen, in denen der durch Metalle substituierbare Wasserstoff als an den Kohlenstoff gebunden anzunehmen ist, keine Bestätigung.

$^n/_{10}$ Kaliumacetessigester mit 2 Tropfen $HgNO_3$	— 0·198 V.
$^n/_{10}$ Kaliumnitroäthan „ „ „ „	— 0·151 „
($^n/_{10}$ KOH „ „ „ „	— 0·131 „)
$^n/_{10}$ Kaliumnitroäthan mit überschüssigem Nitroäthan versetzt, nach 1 Tag konstant	+ 0·044 „

Die höchsten Potentialdifferenzen weisen die Schwefelverbindungen auf. Dieselben sind, wenn man von den Cyanverbindungen absieht, durchweg weit höher als die der Stickstoffverbindungen. Der Sulfoharnstoff reiht sich in dieser Hinsicht eher den Schwefel- als den Stickstoffverbindungen an. Es scheint demnach der Thioharnstoff den Metallen gegenüber wie in vielen anderen Fällen im Sinne der Formel $H_2NC(NH)SH$ zu reagieren.

$^n/_{10}$ Thioharnstoff zur Ermöglichung der Messung mit $^1/_2$ Vol. $^n/_{10}$ KNO_3 versetzt	— 0·238 V.
Nach Zusatz von 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$	— 0·202 „
Mit H_2SO_4 angesäuert	— 0·262 „
$^n/_{10}$ Thioharnstoff + $^1/_2$ Vol. $^n/_{10}$ Na_2CO_3	— 0·336 „
Nach Zusatz von 2 Tropfen $HgNO_3$	— 0·299 „

Der letzte Wert wurde erst nach einem Tage konstant, jedenfalls infolge der Bildung von Schwefelquecksilber und Cyanamid. Ebenso wurden auch bei der Untersuchung der ersten Lösung nach Ansäuern mit Schwefelsäure erst nach längerer Zeit konstant bleibende Zahlen gefunden.

$^n/_{10}$ xanthogensaures Kali mit 2 Tropfen $HgNO_3$	— 0·474 V.
nach Zusatz von $^1/_2$ Vol. $^n/_{10}$ Na_2CO_3	— 0·453 „
Isamylmerkaptan, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2SH$, in $^n/_{10}$ Na_2CO_3 suspendiert, nach Zusatz von 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$	— 0·749 „
Dasselbe in $^n/_{10}$ H_2SO_4 suspendiert nach Zusatz von 2 Tropfen $HgNO_3$	— 0·269 „

Beide Ketten gaben erst nach etwa eintägigem Stehen konstante Zahlen, jedenfalls weil die Sättigung der Lösung mit dem schwerlöslichen Merkaptan längere Zeit in Anspruch nahm.

$n/_{10}$ Natriumthiosulfat nach Zusatz einer geringen Menge des schwarzen Niederschlages, welcher durch Thiosulfat aus Merkuronitratlösung gefällt wird — 0·347

Dasselbe nach Zusatz eines Überschusses des Niederschlages — 0·197

Zur Prüfung eines Alkalisulfhydrates wurde $n/_{10}$ Natronlauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt; die Lösung enthielt natürlich einen Überschuss von Schwefelwasserstoff. Die Lösung von Natriumsulfid wurde erhalten, indem die Sulfhydratlösung mit $n/_{10}$ Natronlauge bis zum Verschwinden des Geruches versetzt wurde. Zugesetzt wurde frisch gefälltes Merkurisulfid oder Merkurosulfid ($HgS + Hg$?). Je nach Natur und Menge des Zusatzes wurden etwas verschiedene Werte erhalten.

Natriumsulfhydrat	Hg_2S	im Überschuss	— 0·726 V.
„	HgS	„ „	ca. — 0·69 „

Die letztere Lösung gab auch nach zwei Tagen keine konstanten Zahlen.

Natriumsulfid.	Hg_2S	im Überschuss	— 0·858 V.
„	„	wenig	— 0·879 „
„	HgS	im Überschuss	— 0·862 „
„	„	wenig	— 0·894 „

Einen hohen osmotischen Druck der Quecksilberionen und dementsprechend eine niedrige Potentialdifferenz zeigen alle untersuchten Sauerstoffsalze des Quecksilbers. Die osmotischen Drucke liegen auch bei den analytisch als unlöslich betrachteten meist bedeutend höher als beim Chlorür; nur die freien Alkalien setzen den Druck ebenso stark wie Bromkalium herab.

Bei der Untersuchung der Karbonate wurde basisches Merkuri- oder Merkurokarbonat zugesetzt; nur die Wirkung des neutralen Karbonates wurde durch die Natur des Zusatzes wesentlich beeinflusst.

$n/_{10}$ $NaHCO_3$ ($1/_{10}$ M.-g im Liter). Zusatz gelblich weisses Karbonat, erhalten durch Eingiessen von $HgNO_3$ in überschüssiges $NaHCO_3$	+ 0·114 V.
$n/_{20}$ $NaHCO_3$ mit demselben Zusatze	+ 0·121 „
$n/_{10}$ $NaHCO_3$. Zusatz basisches Karbonat, welches beim Eingiessen von $NaHCO_3$ in überschüssige Sublimatlösung entsteht. Beim umgekehrten Verfahren entsteht kein Niederschlag. Die Lösung gab erst nach einem Tage konstante Werte. Gleichzeitig war das braunrote Karbonat kirschrot geworden	$\pi = -$ 0·116 „

$^n/_{10}$ Na_2CO_3 ($^1/_{20}$ M.-g im Liter). Zusatz gelbes Karbonat erhalten durch Eingiessen von $HgNO_3$ in überschüssiges Na_2CO_3 + 0·086 V.

Nach eintägigem Stehen war der Niederschlag schwarz geworden $\pi = +0{\cdot}084$ „

$^n/_{10}$ Na_2CO_3. Zusatz rotbraunes Karbonat aus Quecksilberchlorid und überschüssigem Natriumkarbonat. Erst nach eintägigem Stehen wurden konstante Werte erhalten, gleichzeitig war das Karbonat gelb geworden $\pi = +0{\cdot}017$ „

Na_2HPO_4 ($^1/_{20}$ M.-g im Liter). Zusatz Hg_2PO_4 + 0·104 „

K_2CrO_4 ($^1/_{20}$ M.-g im Liter). Zusatz Hg_2CrO_4 + 0·084 „

$K_2Cr_2O_7$ ($^1/_{20}$ M.-g im Liter). Zusatz Hg_2CrO_4 + 0·268 „

„ ($^1/_{40}$ M.-g im Liter). „ „ + 0·229 „

Neutrales weinsaures Kali. $^1/_{20}$ M.-g im Liter. Zusatz Merkurotartrat + 0·218 „

Neutrales oxalsaures Kali. $^1/_{20}$ M.-g im Liter. Zusatz Merkurooxalat + 0·134 „

Nach Zusatz von überschüssiger Oxalsäure + 0·145 „

$^n/_{10}$ Kalknatronlauge. Zusatz Hg_2O ($HgO + Hg$?) − 0·119 „

„ „ „ HgO − 0·123 „

$^n/_{10}$ KOH. Zusatz 2 Tropfen $^n/_{10}$ $HgNO_3$ − 0·131 „

In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten Resultate der Messungen übersichtlich zusammengestellt:

Nr.	Lösung	Zusatz	π	
1	$^n/_{10}$ $HgNO_3$	HNO_3	+ 0·358	Sauerstoffsalze
2	$^n/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$	Hg_2CrO_4	+ 0·268	
3	$^n/_{10}$ $K_2C_4H_4O_6$	$Hg_2C_4H_4O_6$	+ 0·218	
4	$^n/_{10}$ $K_2C_2O_4$	$Hg_2C_2O_4$	+ 0·134	
5	$^n/_{10}$ $NaHCO_3$	bas. Merkurokarbonat	+ 0·114	
6	$^n/_{10}$ Na_2HPO_4	$Hg_3(PO_4)$	+ 0·104	
7	$^n/_{10}$ Na_2CO_3	bas. Merkurokarbonat	+ 0·084	
8	$^n/_{10}$ $ClNH_4$	$ClNH_2Hg_2$	0·000	Chlorverbindungen
9	$^n/_{10}$ KCl	$HgCl$	0·000	
10	$^n/_{10}$ H_2HgCy_4	H_2SO_4	− 0·020	
11	$^n/_{10}$ $Hg(C_4H_4O_2N_2$	$HgNO_3.Na_2CO_3$	− 0·031	
12	$^n/_{10}$ $KCNS$	$HgCNS$	− 0·047	
13	CON_2H_4	$Na_2CO_3.HgNO_3$	− 0·063	
14	$^n/_{10}$ NH_3	$ClNH_2Hg_2$	− 0·075	
15	$^n/_{10}$ KBr	$HgBr$	− 0·119	→ Bromverbindung
16	$^n/_{10}$ $NaOH$	Hg_2O	− 0·119	Stickstoffverbindgn
17	$^n/_{10}$ KOH	Hg_2O	− 0·131	→ Oxydhydrate
18	$^n/_{10}$ CH_3CHKNO_2	$HgNO_3$	− 0·151	Kohlenstoff-verbindungen
19	$^n/_{10}$ $C_4H_4O_2NK$	$HgNO_3$	− 0·159	
20	$^n/_{10}$ $CH_3COCHKCOOC_2H_5$	$HgNO_3$	− 0·198	
21	$^n/_{10}$ $C_5H_4O_2NNa$	$HgNO_3$	− 0·228	

Nr.	Lösung	Zusatz	π	
22	$^n/_{10}\ K_2HgJ_4$		$-0{\cdot}244$	Jodverbindungen
23	$^n/_{10}\ KJ$	HgJ	$-0{\cdot}295$	Jodverbindungen
24	CSN_2H_4	$Na_2CO_3\,HgNO_3$	$-0{\cdot}299$	
25	$^n/_{10}\ K_2HgCy_4$		$-0{\cdot}317$	
26	$^n/_{10}\ H_2HgJ_4$	H_2SO_4	$-0{\cdot}321$	
27	$^n/_{10}\ Na_2S_2O_3$	$Hg_2S_2O_3$?	$-0{\cdot}347$	
28	$^n/_{10}\ C_2H_5OCS_2K$	$HgNO_3$	$-0{\cdot}474$	Schwefelverbindgn.
29	$^n/_{10}\ KCN$	K_2HgCy_4	$-0{\cdot}584$	→ Cyanverbindung
30	$^n/_{10}\ NaSH$	$H_2S.Hg_2S$	$-0{\cdot}726$	
31	C_5H_9SH	$Na_2CO_3.HgNO_3$	$-0{\cdot}749$	
32	$^n/_{10}\ Na_2S$	HgS	$-0{\cdot}894$	

Nach den Ausführungen auf Seite 468 lässt sich aus der gemessenen Potentialdifferenz einer Kette das Verhältnis der osmotischen Drucke der Quecksilberionen in den beiden verwendeten Lösungen berechnen:

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\pi}{0{\cdot}058}.$$

Gemessen wurde π in

$^n/_{10}\ HgNO_3 : HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl$ $\quad +0{\cdot}358$

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{0{\cdot}358}{0{\cdot}058} = 6{\cdot}17; \quad \frac{p_2}{p_1} = 1479{\cdot}10^3$$

$^n/_{10}\ HgNO_3 : HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl$ $\quad = +0{\cdot}358$

$HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl : HgBr$ in $^n/_{10}\ KBr$ $\quad = +0{\cdot}119$

also $^n/_{10}\ HgNO_3 : HgBr$ in $^n/_{10}\ KBr$ $\quad = +0{\cdot}477$

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{0{\cdot}477}{0{\cdot}058} = 8{\cdot}22; \quad \frac{p_2}{p_1} = 1660 \cdot 10^5$$

$^n/_{10}\ HgNO_3 : HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl$ $\quad = +0{\cdot}358$

$HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl : HgS$ in Na_2S $\quad = +0{\cdot}894$

$^n/_{10}\ HgNO_3 : HgS$ in Na_2S $\quad = +1{\cdot}252$

$$\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{1{\cdot}252}{0{\cdot}058} = 21{\cdot}6; \quad \frac{p_2}{p_1} = 3981 \cdot 10^{13}.$$

In der zehntelnormalen Quecksilbernitratlösung sind, vollständige Dissociation vorausgesetzt, 20 g Quecksilberionen pro Liter vorhanden oder 1 mg Ionen in 0·00005 Liter.

Die letztere Zahl, multipliziert mit den oben gefundenen Werten der Verhältnisse der osmotischen Drucke $\frac{p_2}{p_1}$, giebt die Anzahl von Litern, in denen je 1 mg Ionen in den betreffenden Lösungen vorhanden sind. Danach enthalten die Lösungen von

$HgCl$ in $^n/_{10}\ KCl$	1 mg in Quecksilberionen	in rund	74 Litern
$HgBr$ in $^n/_{10}\ KBr$	„ „	„ „	1300 „
HgS in Na_2S	„ „	in rund 200000	Billionen „

Nun wiegt ein Atom Wasserstoff nach annähernder Berechnung $2 \cdot 10^{-21}$ g; 1 mg Wasserstoff enthält also $5 \cdot 10^{17}$ Atome,

1 „ Quecksilber „ „ $25 \cdot 10^{14}$ „

Da nun in der Lösung von Quecksilbersulfid diese Anzahl von Ionen in 200000 Billionen Litern gelöst sind, so ist in 80 Litern der Lösung nur ein Quecksilberion vorhanden. Die Bedeutung dieser Zahl ist natürlich nicht die, dass dieses eine Atom beständig in 80 Litern der Lösung umherwanderte; es gehen vielmehr immerfort hier und da in der Lösung Quecksilberatome in den Ionenzustand und wieder in Verbindung mit Schwefel über; die Zeit aber, während welcher ein beliebig kleines Flüssigkeitsteilchen ionenfrei ist, verhält sich zu der Zeit, während welcher ein Ion darin vorhanden ist, wie 80 Liter zum Volum des Flüssigkeitsteilchens [1]).

Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren.

In einer Kette Quecksilber — $^n/_{10}$ Merkuronitrat — $^n/_{10}$ Merkuronitrat — Quecksilber ist die Potentialdifferenz der Elektroden gleich null. Setzt man nun zu einer der Lösungen Chlorkalium, so fällt Quecksilberchlorür aus, der osmotische Druck der Quecksilberionen wird auf dieser Seite geringer und man erhält eine Potentialdifferenz in dem Sinne, dass das Quecksilber unter der mit Chlorkalium versetzten Lösung negativ wird gegen das unter der unveränderten Nitratlösung. Bei weiterem Zusatz von Chlorkalium wird die Potentialdifferenz grösser, und zwar bei gleichen Zusätzen zuerst langsam, dann immer schneller. Die Potentialdifferenz ist gegeben durch die Formel $\pi = 0{,}058 \lg \frac{p_2}{p_1}$ Volt, wenn man von den geringen elektromotorischen Kräften an der Grenze der Lösungen absieht. Bei gleichbleibenden p_2 verdoppelt sich π, wenn p_1 auf $^1/_{100}$ des ursprünglichen Wertes sinkt. Um den Wert von p_1 auf $^1/_{100}$ zu erniedrigen, muss man zu 1000 ccm $^n/_{10}$ $HgNO_3$ 990 ccm $^n/_{10}$ KCl setzen, wenn man der Einfachheit halber die Salze als völlig dissociiert annimmt. Zu einer weiteren Erniedrigung auf $^1/_{100}$ genügen dann schon 9·9 ccm, dann 0·099 ccm KCl u. s. w. Den stärksten Einfluss auf die Änderung der Potentialdifferenz übt der Zusatz von Chlorkalium in dem Augenblick, in welchem der letzte Rest des Merkuronitrates ausgefällt wird. Hier steigt die Potentialdifferenz sehr schnell von der einer wenn auch sehr verdünnten Nitratlösung auf diejenige der Chlorürlösung in Chlorkalium. Weiterer Zusatz von Chlorkalium bewirkt als-

[1]) Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl., Band II, 1. 881.

dann ein verhältnismässig langsames Steigen der Potentialdifferenz, welches durch die Gesetze der Massenwirkung geregelt ist. Das Produkt der Chlorionen und Quecksilberionen muss bei Gegenwart von überschüssigem Quecksilberchlorür konstant bleiben, und somit nimmt der osmotische Druck der Quecksilberionen proportional der wachsenden Menge der Chlorionen ab.

Bringt man umgekehrt in einer Kette Quecksilber — Merkuronitrat — Chlorkalium — Quecksilber zu der Chlorkaliumlösung Quecksilbernitrat, so sinkt die anfängliche hohe Potentialdifferenz zuerst langsam, dann immer schneller, fällt im Augenblick der völligen Ausscheidung des Chlors rapid, um dann allmählich mit stetig abnehmender Geschwindigkeit nahezu auf Null zurückzugehen. Die plötzliche Änderung der Potentialdifferenz kann man benutzen, um den Punkt der völligen Ausfällung einer Merkuronitratlösung durch Chlorkalium und umgekehrt mit grosser Schärfe zu erkennen.

Zur Ausführung der Titration wurden die Lösungen in weite Röhren mit am Boden eingeschmolzenem Platindraht gebracht oder Bechergläser mit einem verjüngten, von einem Platindraht durchsetzten Ansatz am Boden, der zur Aufnahme des Quecksilbers diente. Der ausgebogene Rand der Gefässe gestattete, dieselben an einem geeigneten Gestell aufzuhängen. Die Verbindung zwischen den Lösungen wurde durch ein ebenfalls aufhängbares Näpfchen und zwei Heber hergestellt, welche $^n/_{10}$ Kaliumnitratlösung enthielten.

Die in den Quecksilberlösungen befindlichen Schenkel der Heber waren durch Bäuschchen von Filtrierpapier verschlossen. Die Platindrähte vermittelten die Verbindung der Quecksilberelektroden mit dem Elektrometer. In dem einen Gefäss befand sich stets $^n/_{10}$ Merkuronitrat, in dem anderen die zu titrierende Lösung.

Die Werte von π sind in Bruchteilen der Klemmspannung eines Leclanché-Elementes ausgedrückt; zur Umwandlung in Volts sind dieselben mit 1·19 zu multiplizieren.

Für etwaige anderweitige Benutzung der Zahlen sei hier bemerkt, dass sich die Konzentration der Lösungen nicht genau berechnen lässt, da zuweilen zum Nachspülen geringe Mengen Wasser hinzugebracht wurden.

Bei der Titration von 10 ccm $^n/_{10}$ KCl mit annähernd auf $^n/_{10}$ verdünntem $HgNO_3$ wurden folgende Zahlen erhalten:

ccm $HgNO_3$	π I	II
0·00	0·293	0·295
5·00	0·281	
7·50	0·269	0·267

ccm $HgNO_3$	π I	II
8·50	0·262	
9·50	0·242	0·249
9·80	0·231	
9·90	0·218	
10·00	0·206	0·224
10·05	0·172	0·056
10·10	0·054	
10·15	0·045	
10·20	0·042	
10·30	0·038	
10·50	0·033	
11·50	0·022	
13·50	0·015	

Als umgekehrt 10 ccm Merkuronitratlösung mit $^n/_{10}$ KCl titriert wurden, fand bei Verbrauch von 10 ccm Chlorkalium ein plötzliches Steigen der Potentialdifferenz von 0·05 auf 0·14 statt.

Ebenso wurden 10 ccm $^n/_{10}$ Bromkalium mit Merkuronitrat titriert.

ccm $HgNO_3$	π
0·00	0·388
5·00	0·381
7·49	0·373
8·49	0·360
9·49	0·334
9·79	0·318
9·89	0·306
9·94	0·299
9·99	0·267
10·04	0·067
10·11	0·050
10·99	0·026
12·99	0·018

Der Verlauf der Titration wird durch die Kurven auf S. 485 dargestellt. Die Abscissen sind ccm $HgNO_3$, welche zu je 10 ccm KCl und KBr hinzugesetzt werden; die Koordinaten die Potentialdifferenzen in Leclanché-Einheiten.

Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen bewirkt ein Zusatz von 0·05 ccm des Fällungsmittels im Augenblick der völligen Ausfällung bei der Titration von Chlorkalium einen Sprung der Potentialdifferenz von 0·1—0·15 Leclanché-Einheiten; bei der Titration von Bromkalium beträgt der Sprung rund 0·2 Einheiten. Die Resultate sind demnach bei Anwendung von 10 ccm $^n/_{10}$ normaler Lösungen auf $^1/_2$ % des Wertes

genau. Leider kann man die Versuchsfehler nicht durch Anwendung grösserer Flüssigkeitsvolumina oder feinerer Büretten verringern. Beträgt das Endvolum wesentlich mehr als etwa 30 ccm, so ruft ein Zusatz von 0·05 ccm keinen deutlichen Sprung mehr hervor, und umgekehrt darf man bei einem Maximalvolum von 30 ccm die Zusätze nicht viel kleiner als 0·05 ccm machen. Man wird also den Fehler von $^1/_2$ % des Wertes nur dadurch verringern können, dass man aus mehreren Versuchen das Mittel zieht.

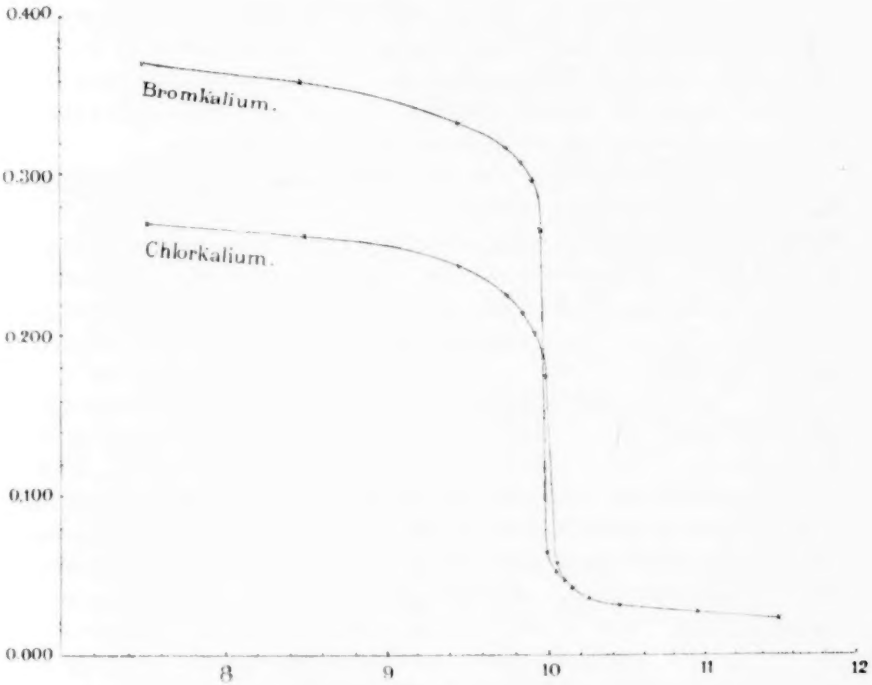


Fig. 2.

Für den Zweck der Titration ist es selbstverständlich nicht nötig, die Potentialdifferenzen genau zu messen. Wenn man nach Zusatz eines jeden Tropfens das Elektrometer schliesst, so beobachtet man jedesmal eine geringe Verschiebung des Quecksilberfadens; durch Gegenschaltung einer auf etwa $^1/_{100}$ Leclanché gleichen Potentialdifferenz vermittelst des Widerstandskastens bringt man das Elektrometer nahezu auf Null zurück. Der Endpunkt der Reaktion wird dann durch plötzliches Fortschiessen des Quecksilberfadens angezeigt.

Jodkalium lässt sich mit Merkuronitrat nicht scharf titrieren, da sich ein wenn auch geringer Teil des Quecksilberjodürs mit dem überschüssigen Jodkalium zu Kaliumquecksilberjodid und Quecksilber umsetzt. Gebraucht wurden für 10 ccm $^n/_{10}$ KJ 9·80—10·00 ccm $HgNO_3$; anstatt 10·95 (Titer der Lösung gegen Chlor- und Bromkalium), um einen Sprung der Potentialdifferenz von im Mittel 0·35 auf 0·05 L. zu bewirken.

Bessere Resultate erhält man, wenn man das Jodkalium zum Merkuronitrat fliessen lässt. 10 ccm KJ entsprachen 10·00 und 10·10 $HgNO_3$.

Da es wünschenswert erschien, das Elektrometer für eine bequeme Bestimmungsmethode der Halogene nebeneinander zu verwerten, die Titration des Jodes mit Merkuronitrat aber keine günstigen Resultate lieferte, so wurde der Versuch gemacht, die Halogenmetalle mit Silbernitrat unter Anwendung von Silberelektroden zu titrieren.

Die Lösungen befanden sich bei diesen Versuchen in gewöhnlichen Bechergläsern, in welche Streifen von Silberblech als Elektroden eintauchten. Das käufliche reine Silberblech erwies sich als geeignet, zwei in $^n/_{10}$ $AgNO_3$ eingetauchte Streifen zeigten keine messbare Potentialdifferenz. Das eine Becherglas enthielt $^n/_{10}$ $AgNO_3$, das andere die zu titrierende Lösung. Die Verbindung wurde wieder durch Kaliumnitratlösung vermittelt.

10 ccm $^n/_{10}$ KCl brauchten 10·00 ccm $AgNO_3$. Abfall von π von 0·205 auf 0·125.
10 „ $^n/_{10}$ KBr „ 9·97 „ „ „ „ π „ 0·279 „ 0·122.
10 „ $^n/_{10}$ KJ „ 9·94 „ „ „ „ π „ 0·310 „ 0.125.

Umgekehrt kann man auch Silberlösungen mit Chlorkalium titrieren, und zwar dürfen neben dem Silber alle Metalle in der Lösung vorhanden sein, welche durch Silber nicht reduziert werden und keine unlöslichen Chlorverbindungen geben. In 8·02 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ wurde 0·1 g Bleinitrat aufgelöst.

ccm $^n/_{10}$ KCl	π
7·87	0·085
7·93	0·09
7·97	0·095
8·02	0·011
8·05	0·155
8·07	0·20

Der Verlauf der Titration ist deshalb genauer angeführt, weil er zeigt, dass bei zu kleinen Zusätzen des Fällungsmittels statt des einen grossen Sprunges zwei kleinere Sprünge auftreten. Bei Zusätzen von 0·05 ccm tritt bei der Titration gewöhnlich ein Sprung von ca. 0·12 auf 0·21 auf. Zuweilen, wenn auch selten, treten auch bei Zusätzen von je

0·05 ccm zwei Sprünge, etwa von 0·10 auf 0·16 und von 0·16 auf 0·23 auf, wie sich aus der Natur des Vorganges von selbst erklärt. In solchen Fällen nimmt man das Mittel aus den Zusätzen, welche die beiden Sprünge bewirkt haben.

In dem vorliegenden Falle würden also 8·06 ccm KCl in Rechnung zu bringen sein, welche 0·0868 g Ag entsprechen, während 8·02 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ entsprechend 0·0864 g Ag angewendet waren.

In 12 ccm Wasser wurden 0·55 g Kupfervitriol gelöst und 0·18 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ hinzugesetzt.

Gebraucht KCl	π
0 ccm	0·085
0·04 „	0·095
0·09 „	0·10
0·13 „	0·115
0·17 „	0·205

Ag gefunden 0·0018 anstatt 0·0019 g.

Rhodankalium lässt sich ebenfalls mit Silbernitrat scharf titrieren. Von einer annähernd $^1/_{10}$ normalen Rhodankaliumlösung verbrauchten

5 ccm	5·35 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$	Sprung von 0·225	auf 0·145
10 „	10·65 „ „ „ (= 2 × 5·33)	„ „ 0·23	„ 0·125.

Leider lassen sich Chlor-, Brom- und Jodkalium nicht ohne weiteres durch Titration mit Hilfe des Elektrometers als Indikator voneinander trennen. Die Potentialdifferenz von Silber in $^n/_{10}$ KJ gegen Silber in $^n/_{10}$ $AgNO_3$ beträgt etwa 0·63 Leclanché, die von Silber in $^n/_{10}$ KBr etwa 0·44 L.; der Unterschied ist also ziemlich beträchtlich. Wenn man aber zu einer Lösung von Jodkalium und Bromkalium wenig Silbernitrat setzt, so fällt gleich von vornherein etwas Bromsilber mit, welches sich mit dem überschüssigen Jodkalium nur langsam umsetzt. Am Elektrometer macht sich dieser Zustand durch fortwährende Schwankungen beim Umrühren der Lösung kenntlich, deren Ende man natürlich, wenn es sich um eine Titration handelt, nicht abwarten kann. Dieselben Umstände machen auch eine Trennung von Brom- und Chlorkalium unmöglich.

Indessen lässt sich eine scharfe Trennung des Jods von Brom und Chlor ermöglichen, wenn man in ammoniakalischer Lösung titriert. Da das Jodsilber im Gegensatz zum Chlor- und Bromsilber in Ammoniak fast unlöslich ist, so fällt zunächst nur Jodsilber aus. Am Elektrometer beobachtet man folgendes. Die Potentialdifferenz sinkt bei Zusatz eines jeden Tropfens der Silberlösung um etwa 0·01 L. bis ungefähr 0·49 L.; dann findet, gewöhnlich in zwei Sprüngen, ein schneller Abfall auf

0·43—0·40 statt. Bei weiterem Zusatz bleibt die Potentialdifferenz fast ganz konstant, da nunmehr die Potentialdifferenz des Ammoniaks gegen Silber erreicht ist. Als Endpunkt der Reaktion ist das Mittel der beiden Zusätze anzunehmen, welche die beiden Sprünge veranlassen. Säuert man nunmehr mit Salpetersäure an und titriert weiter, so sinkt die Potentialdifferenz, ohne dass bei völliger Ausfällung des Broms ein Sprung beobachtet wird, bis auf etwa 0·23 L. Alsdann zeigt ein weiterer Sprung auf etwa 0·15 L. die völlige Ausfällung alles Halogens an, wie folgendes Beispiel zeigt.

Angewendet	5·00 ccm	KJ
	1·98 „	KBr
	3·00 „	KCl
	9·98 ccm.	

Zugesetzt wurden etwa 2 ccm verdünntes Ammoniak.

ccm $AgNO_3$	n	
4·80	0·515	
4·86	0·505	
4·91	0·465	
4·96	0·425	
5·02	0·425	mit Salpetersäure angesäuert.
9·80	0·235	
9·86	0·215	
9·91	0·15	

Danach wurden gebraucht

zur Ausfällung des Jods	4·94	anstatt	5·00 ccm
„ „ alles Halogens	9·91	„	9·98 „

Auf diese Thatsachen lässt sich nun eine Methode zur Bestimmung der Halogene nebeneinander gründen, welche für die Ermittelung des Jods und des Gesamthalogens gute Resultate giebt, während der Einzelbestimmung des Broms und Chlors die Mängel der verwendeten Differenzmethode anhaften. Man bestimmt zu diesem Zwecke die Menge des Jods und des Gesamthalogens durch Titration, sammelt das Halogensilber im Goochschen Tiegel und wägt. Man kennt nunmehr die Menge des Halogensilbers, und da die Menge des Jods bekannt ist, auch die des Jodsilbers. Die Differenz ergiebt die Summe des Chlor- und Bromsilbers.

Ausserdem ist durch die Titration die Menge des an Jod und die Gesamtmenge des an Halogen gebundenen Silbers bekannt. Die Differenz giebt das an Chlor und Brom gebundene Silber.

Aus der Summe des Chlor- und Bromsilbers und der Menge des

darin enthaltenen Silbers lässt sich aber die Menge des Chlors und des Broms in bekannter Weise berechnen.

I. Unter Zusatz von 2 ccm verdünnten Ammoniaks wurden gemischt

4·00 ccm	$^n/_{10}$	KJ
3·02 „	„	KBr
3·00 „	„	KCl
10·02 ccm		

Gebraucht zur Fällung des Gesamthalogens		9·98 ccm	$^n/_{10}$ $AgNO_3$
„ „ „ „ Jods		4·02 „	„ „
Also „ „ „ Chlors und Broms		5·96 ccm	„ „
Gewogenes Halogensilber			0·1909 g
AgJ entspr.	4·02 cbcm $AgNO_3$		0·0938 g
	Also $AgCl + AgBr$		0·0971 g
Darin Ag entspr.	5·96 ccm $AgNO_3$		0·0642 g
Daraus berechnet KCl	= 0·0246	angewendet	0·0223
KBr	= 0·0314		0·0359
KJ	= 0·0666		0·0662
	0·1226		0·1244

In Prozenten des angewendeten Halogenalkali

	Gefunden	Angewendet
KCl	19·77	17·92
KBr	25·25	28·85
KJ	53·53	53·23
	98·55	100·00

II. Angewendet unter Zusatz von 2 ccm NH_3

KJ	= 1·01 ccm
KBr	= 2·98 „
KCl	= 6·02 „
	10·01 ccm

Gebraucht zur Fällung des Halogens		10·00 ccm	$AgNO_3$
„ „ „ „ Jods		1·02 „	„
Also „ „ „ Chlor und Brom		8·98 „	„
Gewogenes Halogensilber			0·1666
AgJ entspr.	1·02 ccm $AgNO_3$		0·0239
	$AgCl + AgBr$		0·1427
Darin Ag entspr.	8·98 ccm $AgNO_3$		0·0967

	Daraus berechnet	Angewendet
KCl	0·0431	0·0448
KBr	0·0380	0·0354
KJ	0·0169	0·0167
	0·0980	0·0969

In Prozenten des angewendeten Halogenalkali:

	Gefunden	Berechnet
KCl	44·47	46·24
KBr	39·18	36·58
KJ	17·42	17·28
	101·07	100·00

III. Angewendet KCl = 0·52 ccm
KBr = 1·42 „
KJ = 8·54 „
10·48 ccm

Gebraucht zur Fällung des Halogens 10·47 ccm $AgNO_3$
„ „ „ „ Jods 8·58 „ „
Also „ „ „ Chlor und Brom 1·89 ccm „

Gewogenes Halogensilber 0·2342
AgJ entspr. 8·58 ccm $AgNO_3$ 0·2009
$AgCl + AgBr$ 0·0333
Darin Ag entspr. 1·89 ccm $AgNO_3$ 0·0204

	Daraus berechnet	Angewendet
KCl	= 0·0036	0·0038
KBr	= 0·0212	0·0212
KJ	= 0·1420	0·1413
	0·1668	0·1663

In Prozenten des angewendeten Halogenalkali:

	Gefunden	Berechnet
KCl	2·15	2·29
KBr	12·74	12·75
KJ	85·37	84·96
	100·26	100·00

Die für Jodkalium gefundenen Zahlen stimmen ganz gut mit den berechneten überein, während die für Chlor- und Bromkalium erhaltenen prozentisch berechnet beträchtliche Abweichungen aufweisen.

Die Fehler erklären sich aus der Schwäche der Methode, dass gerade da, wo die Bestimmung des Chlors und Broms aus der Menge des Halogensilbers und des darin vorhandenen Silbers möglichst genaue Feststellung dieser Mengen verlangt, die Fehler sämtlicher Bürettenablesungen zu den Wägefehlern hinzukommen.

Leider kann man diese Fehler nicht durch Anwendung grösserer Mengen der Lösungen verhältnismässig geringer machen, wie auf S. 485 auseinandergesetzt ist.

Zur Erzielung genauerer Resultate bleibt also nur übrig, das Mittel aus mehreren Bestimmungen zu nehmen. Wenn man zur Bestimmung

des Halogensilbers den Goochschen Tiegel verwendet und das Halogensilber mit Alkohol und Äther auswäscht, lassen sich bequem drei Analysen in eben so viel Stunden ausführen.

Die Verwendung des Elektrometers als Indikator ist natürlich nicht auf die angegebenen Beispiele beschränkt. Zweifellos kann man auch lösliche Cyan-, Rhodan-, sowie Ferro- und Ferridcyansalze mit Silbernitrat titrieren.

Ebenso werden sich auch andere Metalle mit Hilfe geeigneter Fällungsmittel unter Anwendung von Elektroden aus demselben Metalle bestimmen lassen. Es muss nur beachtet werden, dass nicht andere Metalle in der Lösung vorhanden sind, welche durch das Fällungsmittel mit niedergeschlagen werden oder durch die Elektroden reduziert werden. Geeignete Elektroden von gleicher Oberflächenbeschaffenheit wird man sich, worauf mich Herr Professor Ostwald aufmerksam gemacht hat, durch Benutzung der Amalgame der betreffenden Metalle verschaffen können, welche dieselben Potentialdifferenzen wie die Metalle zeigen.

Den sämtlichen Indikatoren gegenüber, welche den Endpunkt der Reaktion durch Farbenveränderung anzeigen, hat das Elektrometer den Vorteil, dass seine Verwendung von der benutzten Lichtquelle unabhängig ist. Man ist also imstande bei Lampenlicht so gut wie am Tage zu titrieren.

Auch in den immerhin ziemlich häufig vorkommenden Fällen mangelhaften Unterscheidungsvermögens für Farben kann das Elektrometer als zweckmässiger Ersatz für andere Indikatoren dienen.

Leipzig, I. chemisches Laboratorium der Universität, 30. Januar 1893.

Die Dissociation des Wassers.

Von

J. J. A. Wijs.

Auf Veranlassung von Prof. van't Hoff habe ich vor einiger Zeit Untersuchungen über Zersetzung der Ester durch reines Wasser angefangen, um womöglich die Dissociation des Wassers kennen zu lernen.

Als Grundlage wurde dabei angenommen, dass die Verseifung unter obigen Umständen nur durch den in Ionen gespaltenen Teil des Wassers veranlasst wird, während bei Verseifung durch Basen die Hydroxylionen, bei Katalyse durch Säuren die Wasserstoffionen Ursache der Umwandlung sind.

Wiewohl meine bisher erhaltenen Daten nur eine entfernte Genauigkeit beanspruchen, so werde ich dennoch zu deren Veröffentlichung veranlasst durch die Lektüre der Abhandlung von Prof. Ostwald über die Dissociation des Wassers, welche im Januar in die königl. sächs. Akademie eingereicht wurde[1]). Auf ganz anderem Wege werden namentlich dort Resultate erhalten, die mit den meinigen von gleicher Grössenordnung sind.

Zunächst wurde die Frage beantwortet, ob Wasser, auch ohne Base- oder Säurezusatz und ohne Organismen, verseifend wirkt; speziell auch die Rolle der Luftkohlensäure wurde bei diesen Versuchen ausgeschlossen. Wohl verschlossen wurde deshalb eine sterilisierte Methylacetatlösung, durch eine Spur Alkali und Lackmus blau gefärbt, sich selbst überlassen. Die Farbe änderte sich nach einiger Zeit und eine saure Reaktion war eingetreten, wodurch feststeht, dass auch in der vollkommen neutralen Flüssigkeit Verseifung stattfindet.

Dann wurde zur Bestimmung der Geschwindigkeit geschritten und zwar mit folgenden Ergebnissen:

Erste Versuchsreihe. Temperatur 11°. Viertelnormal Methylacetatlösung wurde, je 25 ccm mit $^1/_{20}$-normal Baryt zeitweise titriert; Anfang 31. Oktober:

1. November 1892	3	Uhr nm.	0·03 ccm
5. „	„ 12	„	0·06 „
11. „	„ 3½	„	0·10 „

[1]) Vergl. dieses Heft, S. 521.

18. November 1892	12	Uhr nm.	(0·25) ccm	Endreaktion unsicher	
28. „	„ 12½	„ „	(0·40) „	„	„
15. Dezember	„ 4½	„ „	(0·66) „	„	„

Die angegebenen Zahlen sind mit Umsicht zu benutzen. Streng genommen wird ja nur die Umwandlung im ersten Moment durch das Wasser allein bedingt; sofort nachher wirkt die entstandene Säure in bekannter Weise katalytisch mit, und diese Geschwindigkeitsänderung zeigt sich auch, nur werden die Angaben allmählich unsicher, wohl durch Angriff des Glases. Als Grundlage habe ich das Mittel der ersten drei Ergebnisse, stündlich 0·00032 und 0·00027, also 0·0003 genommen. Wo die Totalmenge des in 25 ccm vorhandenen Esters $\frac{25}{4}\ 20 = 125$ ccm $^1/_{20}$-n. Baryt entspricht, wird also durch Wasser der Bruchteil $\frac{0{\cdot}0003}{125} = 0{\cdot}0000024$ pro Stunde zersetzt.

Zweite Versuchsreihe. Temperatur 40°. Normal Methylacetatlösung wird, je 100 ccm, in gleicher Weise titriert; Anfang 24. Novbr.:

25. November	5	Uhr nm.	0·12 ccm	
28. „	11½	„ vm.	1·10	„
30. „	5	„ nm.	2·76	„

Wählen wir auch hier die Anfangsgeschwindigkeit 0·015 ccm stündlich, d. i. also von der Totalmenge, welche 2000 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt entspricht, der Bruchteil $\frac{0{\cdot}015}{2000} = 0{\cdot}0000075$.

Nehmen wir jetzt die beobachtete Geschwindigkeit als durch die in Ionen gespaltenen Wassermoleküle verursacht an, so lässt sich dieselbe als Summe der durch Wasserstoff- und Hydroxylionen veranlassten Umwandlung auffassen. Erstere tritt bei der Katalyse durch Säuren, letztere bei Verseifung durch Basen auf. Wo nur, wie hier, eine erste Annäherung erreichbar ist, kann die verhältnismässig kleine, durch Wasserstoffionen bewirkte, Umwandlungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden, und haben wir somit einfach mit der von Reicher[1]) bestimmten Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäuremethylester durch Natron zu vergleichen.

Diese Versuche ergaben für k bei 9°·4 im Mittel 3·45; d. h. in den gewählten Einheiten, durch normales Natron wird pro Minute das 3·45-fache und somit stündlich, wie oben, das 207-fache der anfangs vorhandenen Menge zersetzt.

Beim Vergleich mit dem obigen, für 11° erhaltenen, Wert würde also das Wasser den Bruchteil $\frac{0{\cdot}0000024}{207}$, circa $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$ vom Gehalt

[1]) Ann. d. Chem. **228**, 278.

des Normalnatrons an Hydroxylionen enthalten, also an diesen Ionen $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$ normal sein[1]), während Prof. Ostwald aus der durch Kohlrausch bestimmten Leitfähigkeit des bis jetzt reinsten Wassers eine obere Grenze von $0{\cdot}6 \times 10^{-6}$ berechnet und, sich stützend auf die elektromotorische Kraft der Gasketten, $0{\cdot}23 \times 10^{-6}$ nicht als zu klein betrachtet, eine Übereinstimmung, die, bei so verschiedenen Wegen, das Zutrauen in die definitive Feststellung dieser Zahl berechtigt.

[1]) Schon jetzt sei bemerkt, dass bei genauer Überlegung der vorwaltenden Umstände eine bedeutende Zunahme dieses Wertes in Aussicht steht, was sich auch experimentell bestätigt hat.

März 1893.

Über die Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen.

Von

Arthur A. Noyes.

In einer neulich in dieser Zeitschrift (**10**, 32) erschienenen Abhandlung hat Trevor gezeigt, dass kleine Mengen von Wasserstoffionen sich durch Messung der Geschwindigkeit der durch sie bei 100° bedingten Zuckerinversion bestimmen lassen, und er hat die Ergebnisse zahlreicher Versuche mit den sauren Salzen mitgeteilt. Bei Gelegenheit einiger Löslichkeitsversuche mit dem sauren weinsauren Kali wurde meine Aufmerksamkeit auf diese Arbeit besonders gelenkt, und sei es mir hier erlaubt einige Bemerkungen über gewisse unerklärte Resultate derselben zu machen.

Ich beziehe mich erstens auf die Änderung der Dissociation der Wasserstoffionen mit der Verdünnung. Während nämlich Ostwald und andere im Falle schwacher Säuren die Dissociation der Quadratwurzel des Volums nahezu proportional gefunden haben und dieses Resultat eine notwendige Konsequenz des Gesetzes der chemischen Massenwirkung ist, fand Trevor bei den sauren Salzen von schwachen Säuren, dass die Dissociation dem Volum selbst proportional zunimmt, mit anderen Worten, dass die Menge der Wasserstoffionen in der Lösung von der gelösten Menge des sauren Salzes unabhängig ist. Es scheint mir von Wichtigkeit zu zeigen, dass dieses merkwürdige Resultat nicht ein Widerspruch gegen das Massenwirkungsgesetz ist, sondern eine Folge desselben, namentlich da es eine interessante experimentell bestätigte Anwendung desselben auf einen komplizierteren Fall darbietet.

Der Grund dieses Unterschieds in dem Verhalten schwacher Säuren und ihrer sauren Salzen liegt in der Thatsache, dass, während bei den ersteren die zwei Ionen notwendig in gleicher Menge entstehen, dieses bei den sauren Salzen keineswegs der Fall ist, wie aus folgendem einleuchtend sein wird. Denn es existieren in der Lösung eines sauren Salzes MHA sieben verschiedene Arten Molekeln, nämlich: MHA, $\overset{+}{M}$, HA, $\overset{+}{H}$, $\overset{=}{A}$, H_2A und M_2A. In verdünnter Lösung — die stärkste von

Trevor untersuchte war $^1/_{32}$-normal — ist jedoch die Menge des undissociierten Salzes MHA und die des Salzes M_2A sehr klein und kann vernachlässigt werden. Die Menge des Metallions M kommt nicht in Betracht. Zwischen den anderen Molekeln bestehen nach dem Massenwirkungsgesetz die folgenden Beziehungen, wo die Symbole für die molekularen Mengen der betreffenden Substanzen oder Ionen in der Volumeinheit stehen, und k und c Dissociationskonstanten sind:

$$c \cdot HA = H \times A \tag{1}$$

$$k \cdot H_2A = H \times HA. \tag{2}$$

Ferner, da die negativen Ionen A sowohl nach der chemischen Reaktion: $2\,HA = H_2A + A$, wie durch die direkte Dissociation: $HA = H + A$ entstehen, gilt

$$A = H + H_2A \tag{3}$$

und endlich

$$m = HA + H_2A + A \tag{4}$$

wo m die Konzentration des Salzes bedeutet, wobei, wie oben gesagt, die Mengen MHA und M_2A vernachlässigt sind. Aus (1) und der Verbindung von (3) und (4) folgt nun:

$$HA = \frac{H \times A}{c} = m + H - 2A$$

oder

$$H \times A = cm + cH - 2Ac. \tag{5}$$

Aus (1) und der Verbindung von (2) und (3) folgt weiter:

$$HA = \frac{H \times A}{c} = \frac{kA - kH}{H}$$

oder

$$A = \frac{ckH}{ck - H^2}. \tag{6}$$

Substituiert man diesen Wert in Gleichung (5) und vereinfacht, so erhält man:

$$ck = \frac{(k + m + H)\,H^2}{m - H}. \tag{7}$$

Nach den Versuchen von Trevor ist aber das Verhältnis der Menge der Wasserstoffionen zu der Gesamtmenge des Salzes, m, sehr klein — fast immer weniger als 1 Prozent. Formel (7) kann also ohne merklichen Fehler geschrieben werden:

$$ck = \frac{(k + m)\,H^2}{m} \tag{8}$$

oder, indem man $\frac{H}{m} = d$, der Dissociation, setzt:

$$ck = (k + m)\,md^2. \tag{9}$$

Die Konstante k in diesen Gleichungen ist die Affinitätsgrösse der freien Säure, und ist aus den Messungen der Leitfähigkeit bekannt.

Es ist nun klar, wann die Säure so schwach ist, dass ihre Dissociationskonstante k im Vergleich mit der Konzentration m vernachlässigt werden kann, dass Formel (8) zu $H =$ konst., und Formel (9) zu $md =$ konst. sich vereinfacht. Das heisst, das Massenwirkungsgesetz erfordert im Falle eines sauren Salzes einer genügend schwachen Säure, dass die Menge der freien Wasserstoffionen von der Konzentration unabhängig sei, oder, was dasselbe ist, dass die Dissociation (in Bezug auf Wasserstoffionen) der Verdünnung proportional zunehme.

Betrachten wir nun Trevors Resultate. Die untersuchten sauren Salze, deren Dissociation der Verdünnung proportional zunimmt, sind neben ihrer prozentischen Dissociation bei verschiedenen Verdünnungen in der folgenden Tabelle angeführt:

Saures Natriumsalz der	$m = 0{\cdot}0312$	$m = 0{\cdot}0156$	$m = 0{\cdot}0078$	$m = 0{\cdot}0039$	Konstante der Säure
Korksäure	0·03	0·05	0·10	0·20	0·0030
Adipinsäure	0·04	0·07	—	—	0·0037
Glutarsäure	0·04	0·07	0·13	—	0·0047
Bernsteinsäure	0·05	0·08	0·14	0·33	0·0067
Brenzweinsäure	0·04	0·08	0·15	—	0·0086

In der letzten Kolumne sind die von Ostwald gegebenen Affinitätskonstanten der freien Säuren. Diese Werte sind hundertmal grösser als die wahren Dissociationskonstanten. Die letzteren sind also im Vergleich auch mit dem kleinsten Wert der Konzentration m ganz zu vernachlässigen, z. B. 0·000067 im Vergleich mit 0.0039, und die gefundene Proportionalität zwischen Dissociation und Verdünnung war deshalb theoretisch zu erwarten.

Bei den Salzen der stärkeren Säuren fand Trevor, dass die Dissociation langsamer als die Verdünnung zunimmt. Diese Änderung muss auch theoretisch nach Formel (8) stattfinden. Eine genaue Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist aber nicht zu erwarten, denn es ist sowohl von Ostwald[1]) wie von Trevor[2]) durch Versuche mit Säuren von bekannter Dissociation festgestellt worden, dass das Verhältnis der Inversionsgeschwindigkeit zu der Menge Wasserstoffionen mit steigender Verdünnung abnimmt. Ich führe indessen einige Beispiele an, um zu zeigen, dass eine annähernde Übereinstimmung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 312.
[2]) Diese Zeitschr. **10**, 339.

doch besteht. Diese ist bei der Oxalsäure, wo übrigens die Dissociation gross ist, sehr befriedigend, und in allen Fällen liegen die Abweichungen in der erwarteten Richtung. Die berechneten Dissociationswerte der folgenden Tabelle sind dadurch erhalten, dass man aus dem in Klammern eingeschlossenen Wert diejenigen für die anderen Konzentrationen mittelst Formel (8), ((7) bei der Oxalsäure) berechnet.

Saures Salz der		Dissociationswerte für			
		$v = 32$	$v = 64$	$v = 128$	$v = 256$
o-Phtalsäure	gef.	0·19	0·34	0·62	—
	ber.	0·17	(0·34)	0·66	—
m-Phtalsäure	gef.	—	—	0·69	1·23
	ber.	—	—	0·63	(1·23)
Citrakonsäure	gef.	0·12	0·21	0·33	0·59
	ber.	0·09	0·18	(0·33)	0·58
Oxalsäure	gef.	—	2·92	4·37	6·13
	ber.	—	3·00	(4·37)	6·24

Ich möchte noch über einen zweiten Punkt der Trevorschen Arbeit eine Bemerkung machen. Bei dem Vergleich der Dissociation des sauren Salzes mit der entsprechenden Säure wird nur die Menge der Wasserstoffionen betrachtet. Während nun bei einer Säure die beiden Ionen notwendig in gleicher Menge entstehen, ist dies bei einem sauren Salze nicht der Fall, sondern das Säureion ($\overline{\overline{A}}$) entsteht immer in grösserer Menge, und zwar in um so grösserer Menge, je schwächer die Säure. (Vergleiche Formel (3).) Man ersieht aus Formel (8), dass die Menge der Wasserstoffionen nicht allein von der Dissociationskonstante c des Säureions $\overline{HA}$, sondern auch von der Konstante k der Säure selbst abhängt. Ich habe daher aus Trevors Versuchen die Werte der wahren Dissociationskonstante c für die Verdünnung $v = 64$ berechnet und diese Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Homologe Säuren:

	$k \cdot 10^6$	$c \cdot 10^6$	$100\,d$
Korksäure	30 [1])	2·1	0·05
Adipinsäure	37	3·2	0·07
Glutarsäure	48	2·5	0·07
Bernsteinsäure	67	2·3	0·08
Brenzweinsäure	86	1·8	0·08
Malonsäure	1580	0·75	0·21
Oxalsäure	100·000	16	2·92

[1]) Crown und Walker, Ann. Chem. **261**, 120.

Vergleicht man nur die (in der letzten Kolumne gegebenen) relativen Mengen der Wasserstoffionen, so würde man mit Trevor schliessen, dass die Dissociation der freien Säuren und die ihrer sauren Salze sich in demselben Sinne ändern. Dieses Verhalten wäre unvereinbar mit der Hypothese von Ostwald[1]) über die Ursache der Schwäche der sauren Salze, wonach die negative Ladung der ersten Karboxylgruppe die Abspaltung des Wasserstoffs an der zweiten verhindert; denn diese müsste um so schwieriger stattfinden, je näher aneinander die zwei Karboxyle sind. Bei der Betrachtung der Dissociationskonstanten, c, sieht man aber diese Forderung der Hypothese im allgemeinen erfüllt, denn während k wegen der grösseren Nähe der Karboxyle zunimmt, nimmt c aus demselben Grunde regelmässig ab. Nur die Oxalsäure, das extreme Glied der Reihe, bildet eine bedeutende Ausnahme.

Isomere Säuren:

	$k \cdot 10^6$	$c \cdot 10^6$	$100\,d$
o-Phtalsäure	1210	2·2[2])	0·62
m-Phtalsäure	290	10[2])	0·69
Maleïnsäure	11700	0·55	0·39
Fumarsäure	930	20	0·85
Citrakonsäure	3400	0·39	0·21
Mesakonsäure	790	6·3	0·44

Bei diesen Säurenpaaren findet man wieder dieselben Beziehungen zwischen den Dissociationskonstanten der Säuren und denen ihrer sauren Salze; nur sind die Unterschiede in den letzteren so gross, dass die relative Dissociation der Salze (dem Sinne nach) schon aus der Menge der Wasserstoffionen ersichtlich ist.

Malonsäurederivate.

	$k \cdot 10^6$	$c \cdot 10^6$	$100\,d$
Malonsäure	1580	0·75	0·21
Äthylmalonsäure	1270	0·35	0·13
Dimethylmalonsäure	770	0·27	0·09

Die Verhältnisse sind hier in Bezug auf die oben betrachteten gerade umgekehrt: eine grössere Dissociation der Säure entspricht einer grösseren Dissociation des Salzes. Genau dasselbe findet man beim Vergleich der Maleïn- und Citrakonsäuren miteinander, und auch bei den Fumar- und Mesakonsäuren. (Siehe die vorige Tabelle.) Alle diese Fälle sind indessen prinzipiell verschieden von den oben erörterten, denn die

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 558.

[2]) Die Konstanten sind aus den Versuchen mit $v = 128$ berechnet.

grössere Dissociation der einen Säure wird hier nicht durch eine nähere Stellung des Karboxyls, sondern durch die Einführung negativerer Gruppen bedingt, und diese letzteren vergrössern natürlich auch die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions.

Man kann also die folgenden zwei Sätze als Korollarien von Ostwalds Hypothese aufstellen:

1. Die Dissociationskonstante einer zweibasischen Säure ist um so grösser, und die Dissociationskonstante ihres sauren Salzes ist um so kleiner, je näher die zwei Karboxyle aneinander sind.

2. Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationskonstanten der Säure und ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne.

Diese Sätze sind, wie wir gesehen haben, durch Trevors Versuche bestätigt.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, Februar 1893.

Die Thermochemie der Ionen.

Von

W. Ostwald.

Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der königl. sächs. Ges. der Wiss.
Sitzung vom 9. Januar 1893.

Den ersten Schritt in die Thermochemie der Ionen hat Arrhenius[1]) gethan, als er aus den Erscheinungen der Neutralisation die Wärmetönung bei der Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu Wasser auf 135 *K* berechnete, woraus sich unter Benutzung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs von 684 *K* die Summe der Bildungswärme von 1 g Wasserstoff- und 17 g Hydroxylionen aus den gasförmigen Elementen zu 549 *K* ergiebt. Desgleichen ermittelte Arrhenius die Wärmetönungen, welche bei der Dissociation einer Anzahl von Säuren in ihre Ionen auftreten, und die gleichfalls stets die Summe zweier Ionisationswärmen, der des Kations und des Anions, darstellen.

Die einzelnen Werte, welche der Bildung eines bestimmten Ions, z. B. des Wasserstoffions, entsprechen, ergeben sich aus diesen Rechnungen nicht, und es scheint angesichts der Thatsache, dass niemals eine Art Ionen allein entsteht, sondern dass stets äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen sich gleichzeitig bilden müssen, keine Aussicht auf die Bestimmung der Einzelwerte vorhanden zu sein. Indessen ist hier doch ein Ausweg vorhanden. Die Bildung der positiven und negativen Ionen ist zwar zeitlich, aber nicht räumlich aneinander geknüpft, und es giebt Vorgänge, welche durch gleichzeitige Bildung der beiden Ionenarten an verschiedenen Stellen die gesonderte Bestimmung der den einzelnen zukommenden Grössen gestatten.

Der den nachstehenden Ausführungen zu Grunde liegende Gedanke ist folgender. Bestimmt man an einer Elektrode, an der irgend ein Ion entsteht oder verschwindet, die auftretende Wärmetönung, so ist diese die Summe zweier Grössen. Einmal wird eine bestimmte Elektrizitätsmenge von dem Potential der Elektrode auf das des Elektrolyts gebracht, wobei eine entsprechende Energiemenge aus- oder ein-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 97. 1889. Vgl. Ostwald, ib. **3**, 588. 1889.

tritt; sodann wird eine proportionale Menge von Ionen gebildet oder zerstört, und die zugehörige Bildungswärme addiert oder subtrahiert sich in Bezug auf die vorige. Kennt man nun erstens die Gesamtwärme, und zweitens den Potentialunterschied an der Elektrode, so kann man durch Abziehen der elektrischen Energie von der Gesamtwärme die Ionisationswärme erhalten.

Beide zur Rechnung erforderlichen Werte sind gegenwärtig experimentell zugänglich; die Gesamtwärme auf zwei Wegen, der Potentialunterschied bisher leider nur auf einem, so dass die sehr erwünschte Kontrolle an diesem Punkte noch nicht ausgeführt werden kann. Auch ist noch kein zweiter Weg zur unabhängigen Bestimmung einzelner Ionisationswärmen bekannt; ein solcher würde rückwärts wieder die Kontrolle des Potentialunterschiedes ermöglichen. Doch steht zu hoffen, dass, nachdem einmal ein Zugang zu dem Punkte gefunden worden ist, die Ermittelung anderer Wege nicht allzu lange wird auf sich warten lassen.

Die Wärmetönung, welche an den Elektroden einer Zersetzungszelle auftritt, ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Über die Angabe, dass an der Anode eine Erwärmung, an der Kathode eine Abkühlung (oder geringere Erwärmung) eintritt, ist zuerst Bouty[1]) hinausgegangen, welcher mittelst seiner Thermometer-Elektroden den Betrag dieser Wärmetönungen in einzelnen Fällen bestimmte, und ihn für Kupfer und Zink nahezu gleich, für Silber aber von entgegengesetztem Zeichen (derart, dass die Kathode sich erwärmt, die Anode sich abkühlt) fand. Spätere Untersuchungen von H. Jahn[2]) und Gill[3]) lieferten zum Teil abweichende Ergebnisse, aus deren Verschiedenheiten die grosse Schwierigkeit derartiger Bestimmungen zu Tage tritt.

Neben dieser ziemlich unsicheren unmittelbaren Messung der Wärmetönungen an den Elektroden giebt es aber noch ein mittelbares Verfahren, welches grösserer Genauigkeit fähig ist und keine weiteren hypothetischen Voraussetzungen bedingt. Es ist dies die Messung der Änderung, welche der Potentialunterschied an der Elektrode mit der Temperatur erfährt. Man führt sie aus, indem man in einer symmetrisch angeordneten Zelle (z. B. Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden), die eine Berührungsstelle auf anderer Temperatur hält, als die andere. Für diesen Fall gilt ebenso wie beim galvanischen Element die Gleichung der virtuellen Energien, hier der elektrischen und der ther-

[1]) Journ. de Phys. **8**, 289 u. 341. 1889; ib. **9**, 306. 1880 u. ff.
[2]) Wied. Ann. **34**, 784. 1888.
[3]) Wied. Ann. **40**, 137. 1890.

mischen,

$$\varepsilon d\pi = s d T = \frac{w}{T} d T$$

$$w = \varepsilon T \frac{d\pi}{d T}.$$

Hier ist ε die Elektrizitätsmenge, s die ihr proportionale Entropieänderung, welche gleich $\frac{w}{T}$ ist, wo w die aufgenommene Wärme bedeutet; $d\pi$ ist die Änderung des Potentials durch die Temperaturänderung, T die absolute Temperatur. Die Elektrizitätsmenge bezieht man am besten auf Gramm-Formelgewicht des Ions; sie beträgt alsdann $n \times 96540$ Coul., wo n die Valenz des sich bildenden oder verschwindenden Ions ist. Der Koëffizient $\frac{d\pi}{d T}$ wird natürlich mittelst endlicher Unterschiede der Temperatur bestimmt, was zulässig ist, da der Wert sich nur langsam mit der Temperatur ändert. Bei der Rechnung hat man zu beachten, dass ein Volt $\times$ Coulomb gleich 0·2391 Kal. oder 0·002391 K ist; für die 96540 Coul., welche an einem Grammäquivalent beliebiger Ionen haftete, beträgt der Faktor 230·9, wenn die elektromotorische Kraft in Volt ausgedrückt ist. Es ist demnach

$$w = 230{\cdot}9 \times n T \frac{d\pi}{d T},$$

wo w, wie üblich auf ein Formelgewicht in Grammen, also z. B. 63·4 g Kupfer oder 35·46 g Chlor bezogen ist.

Für Kupfer und Kupferelektroden hatte Bouty z. B.

$$\frac{d\pi}{d T} = 0{\cdot}00076$$

gefunden. Daraus ergiebt sich $w = 102\,K$.

Wir wenden uns nun zum zweiten Teile unserer Aufgabe, der Bestimmung des Potentialunterschiedes zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt. Ich habe im Jahre 1887 [1]) gezeigt, dass es auf Grundlage der Theorie von Helmholtz über die elektrokapillaren Erscheinungen möglich ist, Messungen des fraglichen Potentialunterschiedes zunächst für Quecksilber und viele Elektrolyte auszuführen. Da wir vermöge der späteren Arbeiten von Nernst [2]) und Planck [3]) die Potentialunterschiede zwischen verschiedenen Lösungen wenigstens für viele Fälle be-

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 583. 1887.
[2]) ib. **4**, 129. 1889.
[3]) Wied. Ann. **40**, 561. 1890.

rechnen können, so gewährt uns die Kenntnis eines einzigen Potentialunterschiedes zwischen einem Metall und einem Elektrolyt die Möglichkeit, alle anderen derartigen Werte mittelst gewöhnlicher elektromotorischer Messungen an Ketten zu bestimmen. Denn die elektromotorische Kraft der Ketten ist die Summe der folgenden Potentialunterschiede:

π_1 zwischen der Elektrode A und dem Elektrolyt a
π_2 zwischen dem Elektrolyt a und dem Elektrolyt b
π_3 zwischen dem Elektrolyt b und der Elektrode B
π_4 zwischen der Elektrode B und der Elektrode A.

Von diesen vier Werten ergiebt sich π_4 aus dem thermoelektrischen Koëffizienten der Metalle B und A, oder aus ihrer Peltierwärme; es ist bekannt, dass der Potentialunterschied zwischen verschiedenen Metallen sehr klein ist, so dass wir ihn für unsere Zwecke vernachlässigen können. Der Wert π_2 lässt sich, wie erwähnt, häufig berechnen, wenn die Beschaffenheit der Lösungen gegeben ist. Es ist im allgemeinen möglich, die Lösungen so zu wählen, dass die Rechnung ausführbar ist. Auch dieser Wert ist klein, und lässt sich durch passende Wahl der Lösungen leicht innerhalb einige Millivolt halten; auch diese Grösse soll zunächst vernachlässigt werden. Daraus folgt, dass die elektromotorische Kraft π der Kette gleich $\pi_1 + \pi_3$ zu setzen ist; aus n Elektroden mit zugehörigem Elektrolyt kann man $n - 1$ verschiedene unabhängige Ketten zusammensetzen und sie messen; man bedarf daher zur Bestimmung der n einzelnen Potentialunterschiede zwischen den Elektroden und den Elektrolyten weiter nur einer einzigen derartigen unmittelbaren Messung.

Als sichersten Wert, der sich aus meinen Untersuchungen und denen Paschens[1]) ergiebt, nehme ich den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und einer normalen Chloridlösung (das Kation ist ohne Einfluss, besondere Verhältnisse ausgenommen) bei Gegenwart von Kalomel

$$Hg,\ Hg\,Cl,\ KCl\,(1\,l) = 0{\cdot}560\ V.$$

Der Potentialunterschied liegt in solchem Sinne, dass das Quecksilber positiv ist, falls der Elektrolyt das Potential Null hat, oder dass der Elektrolyt in Bezug auf das Quecksilber negativ ist.

Hieraus, und aus den elektromotorischen Kräften verschiedener Ketten vom Typus der Daniellschen, deren Messung meist von F. Braun und von A. Wright ausgeführt worden ist, und deren Diskussion im einzelnen hier zu weit führen würde[2]), erhalte ich ferner folgende Potentialunterschiede zwischen den Metallen und den normalen Lösungen

[1]) Wied. Ann. **41**, 42. 1890 u. ff.
[2]) Vgl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie II, 871 u. ff. 2. Aufl. 1893.

ihrer Salze, wobei das Potential des Metalls stets gleich Null gesetzt worden ist:

Magnesium	1·22 Volt
Zink	0·51 „
Aluminium	0·22 „
Kadmium	0·19 „
Eisen	0·06 „
Blei	— 0·10 „
Kupfer	— 0·60 „
Quecksilber	— 0·99 „
Silber	— 1·01 „

Die Werte sind zum Teil nicht sehr sicher, doch glaube ich, dass die Fehler sich im allgemeinen auf einige hundertstel Volt beschränken.

Um nun nach diesen Vorbereitungen die Berechnung der Ionisationswärme durchzuführen, beachten wir, dass die an der Elektrode beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $n\varepsilon_0$ eintretende Wärme w gleich dem Verbrauch der elektrischen Energie $n\varepsilon_0\pi$ plus dem Verbrauch an Wärme zum Ionisationsvorgang j ist; wir haben

$$w = n\varepsilon_0\pi + j;\ j = w - n\varepsilon_0\pi,$$

wobei immer eintretende Energie positiv, austretende negativ gerechnet werden soll[1]).

Geht beispielsweise die positive Elektrizitätsmenge $2\varepsilon_0$ von einer Kupferelektrode in die Lösung, so wird die Wärmemenge $w = 102\,K$ ausgeschieden; es ist $w = -102\,K$. Ferner ist nach der eben gegebenen Tabelle $\pi = -0{\cdot}60\,V$; fällt die Elektrizitätsmenge $2\varepsilon_0$ um diesen Betrag, so tritt eine Energiemenge aus, welche nach dem S. 503 gegebenen Koëffizienten äquivalent $277\,K$ ist; wir haben demnach $n\varepsilon_0\pi = 277$ K. Daraus folgt

$$j = 175\,K.$$

Der positive Wert von j lehrt nach der getroffenen Festsetzung, dass dem Kupfer, wenn es in zweiwertige Ionen übergeführt wird, die Energiemenge von $175\,K$ zuzuführen ist. Der Übergang des Kupfers in Ionen verbraucht somit Energie, der umgekehrte Übergang würde ebensoviel entwickeln.

Aus dieser einen Ionisirungswärme lassen sich nun, soweit die thermochemischen Daten bekannt sind, alle anderen einzelnen Ionisierungswärmen ableiten, und zwar ebenso für Kationen, wie für Anionen. Um beispielsweise die Ionisirungswärme des Zinks zu finden, benutzen wir die Thatsache, dass die Fällung des Kupfersulfats durch metallisches

[1]) In der Thermochemie ist die umgekehrte Wahl des Zeichens üblich.

Zink unter Bildung von Zinksulfat nach metallischem Kupfer eine Wärmetönung von 501 *K* ergiebt. Nun besteht dieser Vorgang darin, dass die Kupferionen ihre Ladung verlieren und in Metall übergehen, während beim Zink das Umgekehrte stattfindet; die hierbei frei werdende Wärme stellt also nichts dar, als den Unterschied der Ionisierungswärme von Zink und Kupfer. Es ist hierbei allerdings die nicht vollkommen zutreffende Voraussetzung gemacht worden, dass die Lösungen beider Salze vollständig dissociiert sind, doch beträgt die hierbei gemachte Vernachlässigung voraussichtlich weniger, als die Unsicherheit der den übrigen Rechnungen zu Grunde liegenden Zahlen.

Von den 501 *K*, welche bei dieser Reaktion entwickelt werden, rühren 175 *K* vom Kupfer her, welche beim Übergange aus dem Ionenzustande in den des Metalls frei werden; die übrigen 326 *K* entstehen durch den Übergang des metallischen Zinks in Zinkionen. Hier ist demnach das Zeichen der Wärmetönung umgekehrt, als beim Kupfer; während bei diesem die Ionen aus dem Metall unter Aufnahme von Energie entstehen, wird beim Zink ein ganz erheblicher Energiebetrag frei, wenn es in den Ionenzustand übergeht. Dieser Gegensatz entspricht vollkommen dem chemischen Verhalten beider Metalle: Zink löst sich leicht in Säuren, d. h. bildet leicht Ionen, während umgekehrt Kupfer leicht reduziert wird, und von Säuren nur unter Mitwirkung von Oxydationsmitteln (z. B. des Sauerstoffs der Luft) gelöst werden kann.

Aus der Ionisierungswärme des Zinks lässt sich die des Wasserstoffs ableiten, welche von erheblichem Interesse ist. Zink löst sich in Salzsäure nach Thomsen unter Entwickelung von 342 *K*. Der Vorgang besteht in dem Entstehen von Zinkionen und dem Übergang der vorhandenen Wasserstoffionen in gasförmigen Wasserstoff. Der erste Teil der Reaktion entwickelt, wie oben gefunden, 326 *K*, es bleibt somit für den zweiten Teil eine Entwickelung von 16 *K*, die den Übergang von Wasserstoffionen in das neutrale Gas begleitet. Umgekehrt werden bei der Bildung von Wasserstoffionen aus gasförmigem Wasserstoff 16 *K* für je zwei Atome, also 8 *K* für jedes gebunden. Die Zahl fällt wegen ihrer Kleinheit auf, welche die möglichen Unsicherheiten ihrer Bestimmung nicht viel übersteigt. Es ergiebt sich hieraus, dass die Ionisierungswärme der Metalle sehr nahe zusammenfällt mit der Wärmetönung, welche bei der Auflösung derselben Metalle in wässrigen Säuren auftritt; sie ist um 8 *K* für jedes entwickelte Atom Wasserstoff kleiner.

Auf gleiche Weise lassen sich die Ionisierungwärmen der anderen Metalle berechnen; ich gebe nachstehend eine Tabelle darüber, die im wesentlichen auf den thermochemischen Messungen J. Thomsens beruht.

		für eine Valenz
Kalium	+ 610 *K*	610 *K*
Natrium	+ 563 „	563 „
Lithium	+ 620 „	620 „
Strontium	+ 1155 „	578 „
Calcium	+ 1070 „	535 „
Magnesium	+ 1067 „	534 „
Aluminium	+ 1175 „	392 „
Mangan	+ 481 „	240 „
Eisen (Ferroionen)	+ 200 „	100 „
„ (Ferroionen in Ferriionen)	— 121 „	— 121 „
Kobalt	+ 146 „	+ 73 „
Nickel	+ 135 „	68 „
Zink	+ 326 „	163 „
Kadmium	+ 162 „	81 „
Kupfer (Kupriionen)	— 175 „	— 88 „
„ (Kuproionen)	— 170 „ (?)	— 170 „ (?)
Quecksilber	— 205 „	— 205 „
Silber	— 262 „	— 262 „
Thallium	+ 10 „	+ 10 „
Blei	— 10 „	— 5 „
Zinn	+ 20 „	+ 10 „

Die Tabelle enthält mancherlei Bemerkenswertes. Die Ionisierung des Eisens zum zweiwertigen Ferroion entwickelt 200 *K*; die Aufnahme einer weiteren Einheit verbraucht aber 121 *K*. Daher wirken Ferrisalze als ziemlich kräftige Oxydationsmittel.

Kupfer giebt beim Übergange in das Cuproion einen Wärmeverbrauch von etwa 170 *K*. Genau lässt sich die Zahl nicht bestimmen, da keine Bildungswärme eines gelösten Cuprosalzes bekannt ist; ich habe die Lösungswärme des Cuprochlorids gleich — 100 geschätzt, woraus sich die angeführte Zahl ergeben hat. Der Übergang eines Cuproions in ein zweiwertiges Cupriion giebt überhaupt zu keiner wesentlichen Wärmetönung Anlass.

Beim Quecksilber sind für das zweiwertige Merkuriion keine verwertbaren thermochemischen Daten vorhanden.

Interessant ist die Gruppe Thallium, Blei, Zinn, deren Ionisierungswärmen sämtlich von Null nicht viel verschieden sind.

Sämtliche Metalle, welche leicht Ionen bilden, haben positive, die anderen negative Ionisierungswärmen.

In gleicher Weise lassen sich die Ionisierungswärmen der Anionen berechnen. Die Bildungswärme der wässrigen Salzsäure aus gasförmigem Chlor und Wasserstoff beträgt 393 *K* für *HCl*. Der Vorgang besteht im Sinne der Dissociationstheorie aus dem gleichzeitigen Übergang von

freiem Chlor und Wasserstoff in ihre Ionen. Da die Bildung der Wasserstoffionen 8 *K* für jedes Ion verbraucht, so ist die Ionisierungswärme des Chlors 401 *K*. Diesem grossen Energieaustritt bei dem Übergange des Chlors in Chlorionen entsprechen die kräftigen chemischen Wirkungen des Chlors, die in wässriger Lösung in letzter Instanz ausschliesslich auf die Bildung von Chlorionen hinauskommen.

Für Brom berechnet sich die Ionisierungswärme, bezogen auf den flüssigen Zustand, zu 291 *K*, für Jod zu 139 *K*, für Fluor endlich zu 498 *K*.

Von besonderem Interesse ist schliesslich die Ionisierungswärme des Sauerstoffs. Zwar kennen wir in wässriger Lösung keine Sauerstoffionen, sondern nur Hydroxylionen; dies ist aber auch die Form, in welche gasförmiger Sauerstoff bei seinen Oxydationswirkungen bei Gegenwart von Wasser übergeht.

Als Grundlage der Rechnung dient die eingangs erwähnte Zahl von 135 *K*, welche Arrhenius für die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen berechnet hatte. Da die Bildungswärme des Wassers aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas 684 *K* beträgt, so entwickelt die Bildung der Wasserstoff- und Hydroxylionen $684 - 135 = 549$ *K*, und da hiervon für den Wasserstoff — 8 *K* zu rechnen sind, so folgen 557 *K* für die Bildung von Hydroxylionen aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas. Rationeller ist es, die Bildung der Hydroxylionen aus Sauerstoff und Wasser zu berechnen. Sie ergiebt sich zu 430 *K* für jedes Atom Sauerstoff. Um derartige Rechnungen mit Sicherheit auszuführen, empfiehlt es sich, eine kurze Bezeichnungsweise für die Ionen einzuführen. Ich wähle aus typographischen Gründen Punkte für Kationen, Striche für Anionen, und zwar so viele, als die Valenz des Ions beträgt. $K^{\cdot}$ bedeutet dann Kaliumionen, Cl' Chlorionen, beide in wässriger Lösung. Wir erhalten dann Reaktionsgleichungen, welche den gewöhnlichen thermochemischen Reaktionsgleichungen völlig analog sind; so haben wir für die vorbesprochenen Elemente:

$$\begin{aligned} Cu &= Cu^{\cdot\cdot} - 175\ K \\ Zn &= Zn^{\cdot\cdot} + 326\ \text{„} \\ H &= H^{\cdot} - 8\ \text{„} \\ Cl &= Cl' + 401\ \text{„} \end{aligned}$$

u. s. w.

Nun haben wir für die Bildung des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen 135 *K*, somit die Gleichung

$$H^{\cdot} + OH' = H^2O + 135\ K.$$

Wird die Gleichung mit — 4 multipliziert, und mit den Gleichungen

über die Ionisationswärme des Wasserstoffs und die Bildungswärme des Wassers verbunden, so ist

$$4\,H^2O = 4\,H^{\cdot} + 4\,OH' - 540\;K$$
$$4\,H^{\cdot} = 2\,H^2 + 32\;K$$
$$2\,HO^2 + O^2 = 2\,H^2O + 1638\;K$$

und daraus folgt durch Addition

$$O^2 + 2\,H^2O = 4\,OH' + 4 \times 215\;K.$$

Diese ziemlich erhebliche Zahl entspricht der oxydierenden Wirkung des freien Sauerstoffs, welche sich immer zeigt, wenn nicht durch die sogenannten passiven Widerstände die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Unmerklichkeit herabgedrückt wird.

Diese Rechnungen lassen sich offenbar beliebig weit fortsetzen, für den vorliegenden Zweck wird das Mitgeteilte genügen, um die Durchführbarkeit einer Thermochemie der Ionen bis in alle Einzelheiten zu erweisen. Bei eingehenderer Bearbeitung der Aufgabe wird allerdings auf den Umstand Rücksicht genommen werden müssen, dass die bisher gemachte Voraussetzung von der vollkommenen Dissociation der betrachteten Stoffe nicht völlig richtig ist; doch steht der Bestimmung und Berücksichtigung der entsprechenden Korrektionen keine prinzipielle Schwierigkeit entgegen.

Zum Schluss soll noch der Zusammenhang erörtert werden, in welchem die S. 509 gegebene Formel

$$w = n\varepsilon_0\pi + j$$

mit anderweit bekannten Gesetzen steht. Ersetzen wir w durch seinen Wert $w = n\varepsilon_0 T\dfrac{d\pi}{dT}$ und wenden die Gleichung auf die beiden Elektroden einer Voltaschen Kette vom Daniellschen Typus an, so haben wir

$$w_1 = n\varepsilon_0\pi_1 + j_1 = n\varepsilon_0 T\frac{d\pi_1}{dT}$$

$$w_2 = n\varepsilon_0\pi_2 + j_2 = n\varepsilon_0 T\frac{d\pi_2}{dT}$$

$$\pi_1 - \pi_2 = -\frac{j_1 - j_2}{n\varepsilon_0} + T\frac{d\pi_1 - d\pi_2}{dT}.$$

Hier ist $\pi_1 - \pi_2$ der Potentialunterschied an den beiden Elektroden der Kette; $\dfrac{d\pi_1 - d\pi_2}{dT}$ ist der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft der Kette, welche die Summe der einzelnen Temperatur-

koëffizienten sein muss[1]); das negative Zeichen des zweiten rührt daher, dass die zweite Elektrode in ihrer Anordnung der ersten entgegen gerichtet ist. Die Grösse $j_1 - j_2$, der Unterschied der Ionisierungswärmen beider Metalle, hat eine besonders einfache Bedeutung: er stellt nichts, als die Wärmeentwickelung dar, welche infolge des chemischen Vorganges in der Kette auftreten würde, wenn dieser keine elektrische Energie entzogen würde. Im Falle des Daniellschen Elementes ist $j_1 - j_2$ der Unterschied der Ionisierungswärme von Zink und Kupfer, dieser aber ist nach S. 505 gleich der Reaktionswärme bei der Zersetzung des Kupfersulfats durch Zink, welches der chemische Vorgang in der Daniellschen Kette ist. Es ist $j_1 - j_2$ demnach die sogenannte chemische Wärme der Kette; bezeichnen wir sie mit $-W$, wo das Minuszeichen der üblichen Rechnungsweise der Thermochemie (vgl. S. 505, Anm.) entspricht, so haben wir bei gleichzeitigem Ersatz von $\pi_1 - \pi_2$ durch π

$$\pi = \frac{W}{n\varepsilon_0} + T\frac{du}{dT}.$$

Diese Gleichung ist die wohlbekannte Formel von Willard Gibbs und v. Helmholtz, welche die elektromotorische Kraft umkehrbarer Ketten mit der Reaktionswärme W und dem Temperaturkoëffizienten ihrer elektromotorischen Kraft in Verbindung bringt. Dass sie sich aus der Anwendung des S. 505 aufgestellten Ansatzes ergiebt, ist zwar kein absoluter Beweis für dessen Richtigkeit, doch aber eine wertvolle Probe.

Diese Darlegung gilt zunächst für Ketten vom Typus der Daniellschen, d. h. für solche, deren Elektroden von den Lösungen ihrer Salze umgeben sind. Da die Formel von Gibbs und Helmholtz aber für alle Ketten gültig ist, muss noch erwiesen werden, dass auch Ketten vom Typus der Kalomelkette (Zink, Chlorzink, Kalomel, Quecksilber) mit einem „unlöslichen" Salz sich in gleicher Weise behandeln lassen.

Zum Zwecke dieses Nachweises behandeln wir zunächst eine einfachere Kette, von welcher der Übergang auf andere ohne weiteres möglich ist; sie sei von folgender Zusammensetzung. Eine Silberelektrode befindet sich in einer Lösung von Silbernitrat; diese grenzt an eine Lösung von Kaliumnitrat, diese an eine Lösung von Kaliumchlorid, in welcher Chlorsilber aufgeschlämmt ist, und sich wiederum eine Silberelektrode befindet. Wir haben hier zwei Elektroden von gleichem Metall, und die Berührung der verschiedenen Lösungen (die alle von

[1]) Die Temperaturkoëffizienten, welche von der Berührung der Metalle unter sich, sowie der beiden Lösungen herrühren, sollen wegen ihrer Kleinheit ausser Betracht bleiben.

gleicher molekularer Konzentration sein sollen) befinden sich keine elektromotorischen Kräfte, welche die Grössenordnung 0·001 V übersteigen; trotzdem hat eine solche Kette eine elektromotorische Kraft von etwa 0·4 V.

Nach der Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes, wie sie von W. Nernst aufgestellt worden ist[1]), rührt die Potentialdifferenz von dem verschiedenen osmotischen Gegendrucke her, welchen die Silberelektroden beiderseits erfahren. Einerseits beträgt in der Nitratlösung der Druck für normale Lösung über 20 Atmosphären, und ist der Konzentration der Lösung proportional, andererseits ist die Konzentration der Silberionen in der Chlorkaliumlösung mit suspendiertem Chlorsilber wegen der sehr geringen Löslichkeit des letzteren ausserordentlich klein. Wird der Druck der Silberionen in der Nitratlösung mit p_n, der in der Chloridlösung mit p_c bezeichnet, so ist der Potentialunterschied an beiden Silberelektroden gegeben durch die Formel

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_n}{p_c} = 0{\cdot}0002\ T \log \frac{p_n}{p_c},$$

indem sich der elektrolytische Lösungsdruck der Silberelektroden heraushebt, da er beiderseits gleiche Werte hat.

Wird nun eine derartige Kette erwärmt, so nimmt einerseits der Druck p_n nach bekannten Gesetzen proportional der absoluten Temperatur zu. Der Druck p_c aber nähme nur dann nach dem gleichen Gesetz zu, wenn die Konzentration der Silberionen die gleiche bliebe. Dies findet nicht statt, sondern die Löslichkeit des Chlorsilbers wächst mit steigender Temperatur. Nun lässt sich schon die Löslichkeit des Chlorsilbers selbst unmittelbar wegen ihres zu geringen Betrages nicht messen, noch weniger also ihre Änderung mit der Temperatur. Die Temperaturzunahme der Löslichkeit lässt sich aber auf anderem Wege leicht und genau ermitteln.

Nach der Analogie zwischen Dampfdruck und Lösungsdruck hat van't Hoff[2]) für die Änderung des osmotischen Druckes in einer gesättigten Lösung mit der Temperatur den der entsprechenden Dampfdruckformel unter Einführung der Gasgesetze nachgebildeten Ausdruck gegeben

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-\varrho}{RT^2} + \frac{1}{T},$$

wo ln der natürliche Logarithmus und ϱ die Lösungswärme des Stoffes

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129. 1889. Vergl. Berichte der königl. sächs. Ges. der Wiss. 1893, S. 3.

[2]) Arch. néerland. **20**, 53.

ist; R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Lösungswärme des Chlorsilbers ergiebt sich aus der Fällungswärme eines gelösten Silbersalzes mit einem gelösten Chlorid; denn da nach dem Hessschen Gesetz der Thermoneutralität die Bildung des gelösten Chlorsilbers aus zwei neutralen Salzen die Wärmetönung Null ergeben müsste, so ist die beobachtete Wärmetönung von 158 K gleich der negativ gerechneten Lösungswärme des Chlorsilbers. Aus der Kenntnis von ϱ ergiebt sich somit die von $\frac{d \ln p}{dT}$ oder von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$.

Differenzieren wir nun die S. 511 gegebene Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_u}{p_c}$$

nach T, so ist zu beachten, dass wegen der konstanten Konzentration p_u in der Nitratlösung p_u der absoluten Temperatur proportional, und daher $\frac{d \ln p_u}{dT} = \frac{1}{T}$ ist. Wir erhalten zunächst

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_u}{p_c} + \frac{RT}{\varepsilon_0} \frac{d}{dT} \ln \frac{p_u}{p_c}$$

oder, indem wir die ursprüngliche Gleichung substituieren, und die eben gemachte Bemerkung über p_u berücksichtigen,

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT} - \frac{RT^2}{\varepsilon_0} \left(\frac{d \ln p_c}{dT} - \frac{1}{T} \right).$$

Der Ausdruck in der Klammer hat aber nach der S. 511 gegebenen Gleichung den Wert $\frac{-\varrho}{RT^2}$, und damit folgt

$$\pi = \frac{\varrho}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT},$$

wiederum die Gleichung von Gibbs und Helmholtz. Denn in der fraglichen Kette besteht der Vorgang darin, dass aus dem Silbernitrat sich Silber abscheidet, während auf der anderen Seite auf Kosten der Elektrode und des vorhandenen Chlorkaliums sich Chlorsilber bildet. Dabei werden einerseits eben so viele Ionen NO^3 wie andererseits Kaliumionen verfügbar, die zusammen das bilden, was man gelöstes Kaliumnitrat nennt. Das Ergebnis ist somit die Fällung von Chlorsilber unter Verbrauch von Silbernitrat und Chlorkalium, und unter Bildung von Kaliumnitrat. Diese Reaktionswärme ist aber gerade dieselbe Zahl, welche oben als Lösungswärme erkannt und zur Berechnung des Temperatureinflusses benutzt wurde.

Im Sinne unserer ursprünglichen Darstellung können wir schliesslich folgende Betrachtung anstellen. Der chemische Vorgang in unserer Silberkette besteht einerseits in der Verwandlung von Silberionen in metallisches Silber, andererseits in der Verwandlung einer gleichen Anzahl Chlorionen in Chlorsilber unter Mitwirkung des metallischen Silbers der Elektrode. Die Wärmetönung ist daher an der Kathode gleich der negativen Ionisationswärme des Silbers. Den Vorgang an der Anode können wir nach Nernsts Vorgang so auffassen, als bestände sie aus einer metallisch leitenden Form des Chlors, denn eine mit Chlorsilber überzogene Silberelektrode verhält sich in Bezug auf die Bewegungen der Chlorionen ganz ebenso, wie eine Zinkelektrode in Zinksulfat sich bezüglich der Bewegungen der Zinkionen verhält. Demnach können wir auch von einer Ionisationswärme des Chlors mit Bezug auf eine derartige Elektrode sprechen, und erhalten ihren Betrag auf folgende Art.

Die gleichzeitige Umwandlung von Silber- und Chlorionen in festes Chlorsilber entwickelt, wie erwähnt, 158 *K*. Nun entwickeln sich nach den Angaben der Tabelle auf S. 507, beim Übergang der Silberionen in das Metall 262 *K*, folglich bedingt die Umwandlung von Chlorsilber in Metall und Chlorionen eine Wärmetönung von 105 *K*, und diese Zahl ist als Ionisationswärme des Chlors aus dem Chlorsilber aufzufassen.

In Formeln ergiebt sich die Rechnung folgender Gestalt:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl + 157\ K$$
$$Ag^{\cdot} \quad\quad = Ag \quad + 262\ \text{„}$$
daher $$Cl' = AgCl - Ag - 105\ \text{„}$$

Die Ionisationswärme des Chlors aus dem Chlorsilber ist gleich dem Unterschied zwischen der Fällungswärme des Chlorsilbers und der Ionisationswärme des Silbers. Somit ist der Unterschied bei der Ionisationswärme an den Elektroden unseres Silberelements $j_1 - j_2$ (vgl. S. 510) gleich der Fällungswärme des Chlorsilbers; bei den früheren Betrachtungen war das gleiche Resultat erhalten worden.

Diese Erörterungen zeigen den engen Zusammenhang, in welchem die verschiedenen Betrachtungsweisen der Voltaschen Kette, nämlich die ältere rein thermodynamische oder vielmehr energetische von Gibbs und v. Helmholtz, die auf die einzelnen Potentialunterschiede vermöge der Helmholtzschen Theorie der elektrischen Doppelschichten zurückgehende, und schliesslich die osmotische Theorie von Nernst untereinander stehen. Es handelt sich in allen diesen Fällen um die Anwendung der gleichen energetischen Grundsätze, und die verschiedenen Betrachtungsweisen unterscheiden sich schliesslich nur durch Mass des

Eindringens in die einzelnen Bestandteile der Gesamterscheinung, welches sie gestatten. Die Anzahl der Thatsachen, welche durch diese Betrachtungsweise ihre sachgemässe Darstellung und somit Deutung finden, ist ungemein gross. Das Vorangegangene soll nur ein Beispiel dafür liefern, den Vergleich mit der Erfahrung habe ich in einigem Umfange in dem soeben erschienenen zweiten Bande meines Lehrbuches der allgemeinen Chemie durchgeführt, wobei sich ergeben hat, dass die Gesamtheit der elektrochemischen Beobachtungen sich ohne wesentliche Lücke durch die genannten Theorien darstellen lässt. Wenn auch naturgemäss noch zahlreiche Beobachtungen eingehender Bearbeitung und Aufklärung harren, so handelt es sich doch nur um sekundäre Fragen des Ausbaues; in seinen entscheidenden Punkten kann man das nahezu hundertjährige Problem der Voltaschen Kette als gelöst ansehen.

Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle.

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Ges. der Wiss. Sitzung vom 5. Dezember 1892.)

Für die Fortleitung der elektrischen Energie durch Metalle sind die allgemeinen, von den Faktoren dieser und der Form des Leiters abhängigen Beziehungen wohl bekannt; was den von der Natur des Stoffes abhängigen Koëffizienten des spezifischen Widerstandes anlangt, so weiss man über ihn, dass er bei reinen Metallen annähernd proportional der absoluten Temperatur zunimmt und mit der Wärmeleitfähigkeit annähernd in umgekehrtem Verhältnis steht. Kleine Mengen fremder Metalle haben einen sehr grossen Einfluss, indem sie den spezifischen Widerstand der Metalle über den berechneten Mittelwert vergrössern, und zwar häufig in ganz ausserordentlich hohem Masse.

Während man nun über den Vorgang der Elektrizitätsleitung bei Elektrolyten sich vermittelst der Theorie der freien Ionen von Arrhenius ein nach allen Seiten zutreffendes Bild machen kann, nach welchem der Widerstand elektrolytischer Leiter auf einen der Reibung ähnlichen Energieverbrauch bei der Fortbewegung der Ionen durch das Lösungsmittel zurückzuführen ist, sind die Versuche, diese Anschauungen auf die metallische Leitung zu übertragen, von keinem Erfolge begleitet gewesen. Eine solche Übertragung ist in der That von vornherein als hoffnungslos zu bezeichnen, da bei der metallischen Leitung die charakteristische Erscheinung der elektrolytischen Leitung, die Bewegung ponderabler Materie im positiven und negativen Sinne des Stromes ganz sicher nicht stattfindet.

Eine Theorie des Leitungswiderstandes metallischer Körper hat vor allen Dingen eine Antwort auf die Frage zu geben, durch welchen Umstand der Verlust elektrischer Energie und ihre Umwandlung in Wärme bedingt ist. Nun können wir im vorliegenden Falle chemische, mechanische und ähnliche Vorgänge, durch welche die elektrische Energie verbraucht werden könnte, ausschliessen, und es bleiben uns daher nur elektrische Ursachen anzunehmen übrig, die in der Beschaffenheit der

metallischen Leiter selbst liegen müssen, und die die fragliche Umwandlung bewirken.

Es geht aus den älteren Versuchen von Wroblewski und den neueren von Fleming und Dewar, durch welche wir die Leitfähigkeit von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen kennen gelernt haben, hervor, dass in der That der Widerstand der reinen Metalle bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt sich dem Nullwert nähert; die Eigenschaft des Widerstandes erscheint demgemäss als eine, die dem Leiter als solchem nicht notwendig zukommt, sondern in ihm dadurch hervorgerufen wird, dass er eine gewisse Temperatur besitzt. Es ist mit anderen Worten in dem metallischen Leiter eine von der Temperatur abhängige und derselben proportionale Ursache des Energieverbrauches vorhanden, welche in dem Sinne wirkt, dass elektrische Energie in Wärme verwandelt wird.

Solche Umwandlungen von elektrischer Energie in Wärme sind uns nur in Gestalt der von Peltier entdeckten elektrothermischen Vorgänge bekannt, welche an der Grenzfläche zweier Metalle beim Durchleiten eines elektrischen Stromes entstehen. Die allgemeinen Gesetze dieser Erscheinungen und der mit ihnen im engsten Zusammenhange stehenden thermoelektrischen sind wohlbekannt. Ich benutze aber gern die Gelegenheit, um auch an diesem Beispiele die grosse Unmittelbarkeit und Anschaulichkeit zu zeigen, mit welcher das von mir aufgestellte Prinzip der virtuellen Energien derartige Beziehungen abzuleiten gestattet.

Es sei an der Berührungsstelle zweier Metalle ein Potentialsprung von dem Betrage π vorhanden. Dann wird, wenn die Elektrizitätsmenge ε durch diese Stelle geführt wird, eine Änderung der elektrischen Energie im Betrage von $\varepsilon\pi$ entstehen, und eine entsprechende Wärmemenge w aufgenommen, resp. entwickelt werden, so dass wir zunächst haben

$$w = \varepsilon\pi.$$

Nun ist π eine Funktion der Temperatur, aber keine der Elektrizitätsmenge. Eine virtuelle Änderung der elektrischen Energie in unserem Gebilde muss von einer Änderung der Wärmeenergie begleitet sein, und beide müssen nach dem erwähnten Prinzip einander gleich sein. Wir haben demgemäss

$$\varepsilon d\pi = s dT,$$

wo s die Änderung der Entropie und T die absolute Temperatur ist. Ersetzen wir ersteren Wert durch den ihm gleichen $s = \frac{w}{T}$, so folgt

$$T\frac{d\pi}{dT} = \frac{w}{\varepsilon}$$

und, da $\frac{w}{\varepsilon} = \pi$,

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T}.$$

Dies sind die Fundamentalformeln der thermoelektrischen und der elektrothermischen Wirkungen; ihre Anwendung hängt davon ab, welche Beziehung zwischen T und π angenommen wird. In erster Annäherung wird man erfahrungsmässig innerhalb nicht allzu weiter Gebiete und bei reinen Metallen $\frac{d\pi}{dT}$ als konstant, und daher π als proportional der absoluten Temperatur betrachten dürfen. Dementsprechend ist auch die elektrothermische Wirkung w als proportional der absoluten Temperatur anzusehen.

Denken wir uns nun einen Leiter aus an sich widerstandslosem Material in der Weise aufgebaut, dass er aus abwechselnden Platten von zwei verschiedenen Stoffen besteht, zwischen denen Potentialunterschiede $+\pi$ und $-\pi$ vorhanden sind, die dem oben erwähnten idealen Falle der Proportionalität zur absoluten Temperatur entsprechen. Beim absoluten Nullpunkte würde ein solcher Leiter keinen elektrischen Widerstand besitzen, wie dies für die reinen Metalle wahrscheinlich gemacht worden ist.

Bringen wir das Gebilde auf die Temperatur T und leiten einen Strom hindurch, dessen Betrag in der Zeiteinheit i sei. Alsdann werden an den Berührungsstellen abwechselnd Erwärmungen und Abkühlungen eintreten, und es werden sich die Temperaturen $T - \Delta$ und $T + \Delta$ an ihnen ausbilden, die nach einiger Zeit stationär sein werden. Hierdurch wird die Wärmeentwicklung an der einen Berührungsstelle $w_1 = ik(T + \Delta)$, wo k der oben erwähnte Proportionalitätskoëffizient zwischen dem Potentialunterschiede π und der absoluten Temperatur ist, $\pi = kT$ und i die Stromstärke ist. Der Wärmeverbrauch an der anderen Berührungsstelle beträgt $-w_2 = ik(T - \Delta)$ und ist wegen der niedrigeren Temperatur kleiner, als die Wärmeentwicklung. Der Gesamteffekt ist somit eine Wärmeentwicklung vom Betrage $w = w_1 - w_2 = 2ik\Delta$, und ein entsprechender Verlust an elektrischer Energie, d. h. ein Widerstand in gewöhnlichem Sinne.

Die Gesetze dieses Widerstandes ergeben sich nun folgendermassen. Zunächst ist der Temperaturunterschied Δ bei gegebener Stromstärke von der Natur des Materials abhängig, welches den Koëffizienten k be-

stimmt. Sodann muss er bei Leitergebilden aus Platten von konstanter Dicke, aber verschiedenem Querschnitt dem Querschnitt umgekehrt proportional sein, da die gleiche Stromstärke eine gleiche Wärmeentwicklung ergiebt, diese aber sich auf eine dem Querschnitt proportionale Substanzmenge verteilt, also eine dem Querschnitt umgekehrt proportionale Temperaturänderung ergiebt. Dementsprechend ist auch der Widerstand umgekehrt proportional dem Querschnitt. Endlich muss der Energieverbrauch und demgemäss der Widerstand bei gleicher Stromstärke der Anzahl der Berührungsstellen, also unter der oben gemachten Annahme konstanter Plattendicke der Länge des Leiters proportional sein. Dies sind aber die gleichen Gesetze, welche bei gewöhnlichen metallischen Leitern ihre Gestalt mit dem Widerstande in Beziehung setzen.

Leitet man Ströme verschiedener Stärke durch unser Gebilde, so nimmt zunächst die Wärmeentwicklung und -absorption an den Berührungsstellen proportional der Stromstärke, d. h. proportional der in der Zeiteinheit durchgeleiteten Elektrizitätsmenge zu. In gleichem Masse wachsen aber auch hierdurch die Temperaturunterschiede Δ, wodurch eine zweite der Stromstärke proportionale Ursache der Wärmewirkung gegeben wird, so dass schliesslich die Wärmeentwicklung proportional dem Quadrat der Stromstärke sich ergiebt. Denn es ist $w = 2ik\Delta$, Δ wächst aber proportional der Stromstärke i, $\Delta = ei$, so dass wir haben $w = 2i^2ke$. Dies ist das Joulesche Gesetz, welches für gewöhnliche Leiter als gültig nachgewiesen ist. Ferner ist bekannt, dass aus dem Jouleschen Gesetz mittelst des ersten Energiesatzes sich unmittelbar das Ohmsche Gesetz ergiebt; für unser Gebilde ist somit auch das Ohmsche Gesetz als gültig erwiesen.

Der Temperaturunterschied Δ ist weiter bei verschiedenen Anfangstemperaturen des Leiters proportional der Wärmeentwicklung w, die ihrerseits dem Potentialunterschied π und mit diesem der absoluten Temperatur proportional ist. Somit nimmt auch der Widerstand des Gebildes proportional der absoluten Temperatur zu, wie dies auch für Leiter aus reinen Metallen gültig ist, und zwar ungefähr in derselben Annäherung, in welcher die elektrothermische Wirkung der absoluten Temperatur proportional ist. Es ist dies meines Wissens das erste Mal, dass eine rationelle Begründung des von Clausius gefundenen annähernden Gesetzes gegeben wird.

Endlich ist der stationäre Temperaturunterschied Δ der Wärmeleitfähigkeit der Platten, an deren Endflächen die Wärmeentwicklung stattfindet, umgekehrt proportional. Dementsprechend wird unter sonst

gleichen Verhältnissen der elektrische Widerstand unseres Gebildes im umgekehrten Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit der Platten stehen. Bekanntlich ist ein annäherndes Gesetz dieser Art von G. Wiedemann und Franz für gewöhnliche metallische Leiter gefunden worden, und auch in dieser Beziehung stimmen beide miteinander überein. Auch für diese Beziehung war eine rationelle Begründung bisher nicht bekannt.

Es fragt sich natürlich zum Schluss, wie weit es möglich ist, die Metalle als analog unserem Gebilde konstituiert aufzufassen. Die zu machende Voraussetzung besteht darin, dass in einem Metalle Unstetigkeiten in der Raumerfüllung angenommen werden müssen, welche zur Bildung von Grenzflächen Anlass geben, an denen elektrothermische Wirkungen bei der Stromleitung auftreten können. Es ist ersichtlicherweise nicht notwendig, dass das Bild auch soweit festgehalten wird, dass diese Unstetigkeiten als ebene Flächen den ganzen Querschnitt des Leiters durchsetzen; vielmehr erlangt man das gleiche Ergebnis, wenn man eine irgendwie beschaffene körnige Struktur voraussetzt.

Nun ist uns durch die Molekularhypothese die Annahme einer körnigen Struktur der Materie vollkommen geläufig. Aus der Thatsache, dass die Metalle die Elektrizität überhaupt leiten, geht hervor, dass sowohl die Körner oder Molekeln wie auch das Zwischenmedium leitend sein müssen, wobei wir von der Ausbildung weiterer Vorstellungen, worin die Leitung „eigentlich“ besteht, zunächst absehen können und wahrscheinlich noch für lange Zeit werden absehen müssen. Ferner wissen wir, dass im allgemeinen immer und überall, wenn und wo heterogene Dinge sich berühren, ihre Grenzfläche der Sitz von Unterschieden des elektrischen Potentials wird; es ist also nicht widersinnig anzunehmen, dass auch die Molekeln gegen den Raum, in welchem sie sich befinden, durch elektrische Doppelschichten abgegrenzt sind. Damit sind aber die Voraussetzungen erfüllt, welche zu machen sind, dass man das oben beschriebene Gebilde für ein vereinfachtes Modell eines metallischen Leiters nehmen kann, und aus der Übereinstimmung der Eigenschaften jenes Gebildes mit den erfahrungsmässig festgestellten der metallischen Leiter ergiebt sich die theoretische Ableitung der letzteren. Ich habe schon erwähnt, dass eine solche Theorie bisher in diesem Umfange nicht vorhanden gewesen ist.

Die eben entwickelten Gesetze gelten, wie noch besonders erwähnt werden mag, nur für den stationären Zustand, wie er sich bei konstanter oder langsam veränderlicher Stromstärke ergiebt. Bei sehr schnellen, namentlich oscillatorischen Potentialänderungen werden andere Erscheinungen auftreten, die sich im allgemeinen als eine scheinbare Vermeh-

rung des Widerstandes (infolge des Umstandes, dass die entstehenden Temperaturverschiedenheiten sich nicht durch Leitung ausgleichen können) zeigen werden. Auch in dieser Hinsicht zeigt, soviel ich jetzt schon übersehen kann, unser Modell die grösste Ähnlichkeit mit den metallischen Leitern.

Es bleiben zum Schluss noch einige Worte über die Widerstände von Legierungen zu sagen. Bei solchen kommen zu den elektrothermischen Wirkungen der molekularen Unstetigkeit noch die der heterogenen Metallteilchen, wodurch eine Steigerung des gemeinsamen Widerstandes über die Einzelbeträge hinaus zu erwarten ist, wie dies auch die Erfahrung lehrt. Ferner ist zu erwarten, dass Metallpaare, deren thermoelektrische Wirkung gering ist, auch Legierungen geben werden, deren Widerstand nur wenig grösser ist, als der aus den Anteilen berechnete, während weit voneinander in der thermoelektrischen Reihe abstehende Metalle eine bedeutende Wirkung zeigen sollen. Auch dies trifft häufig zu. Nach Matthiessen ändern Blei, Zinn, Kadmium, Zink gegenseitig ihren Widerstand nur wenig; ihre thermoelektrischen Konstanten gegen Silber sind 1·03, 1·00, — 0·2, — 0·3 (Wismut-Antimon = 36 bis 45), während Legierungen dieser Metalle mit Wismut beispielsweise sehr grosse Zunahmen des Widerstandes ergeben. Ebenso steht Nickel, dessen Legierungen mit Kupfer und Zink grosse Widerstände aufweisen, in der Nähe des Wismuts bezüglich seiner thermoelektrischen Konstanten und ist weit vom Kupfer und Zink entfernt. Ein durchgehender Vergleich ist hier leider nicht möglich, da Legierungen sich häufig thermoelektrisch ganz anders verhalten, als ihre Bestandteile, und wir gegenwärtig zu geringe Kenntnis darüber besitzen, in welchem Zustande sich die verschiedenen Metalle innerhalb einer erstarrten Legierung befinden.

Nachschrift. Vor kurzem machte mich Herr Prof. Grätz aufmerksam, dass die vorstehend ausgesprochenen Ansichten bereits von L. Lorenz geäussert seien. Dies ist in der That der Fall, und es finden sich (Wied. Ann. **13**, 600. 1881) von diesem eingehendere Ansätze vor, als die meinigen sind. Bringt die vorstehende Mitteilung somit auch in ihren Ergebnissen nichts neues, so kann sie doch dazu dienen, von neuem die Aufmerksamkeit auf die vorliegenden interessanten Fragen zu lenken.

Leipzig, 7. April 1893.

Die Dissociation des Wassers.

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Sitzung vom 9. Januar 1893.)

Bei seinen Versuchen, die elektrolytische Leitfähigkeit des Wassers zu bestimmen, ist F. Kohlrausch zunächst[1]) zu der Erkenntnis gekommen, wie ausserordentlich schwierig die Aufgabe ist, elektrolytisch reines Wasser herzustellen; er gelangte zu einer spezifischen Leitfähigkeit von $0{\cdot}7 \times 10^{-10}$. Durch Destillieren im luftleeren Raume erhielt er später[2]) $0{\cdot}25 \times 10^{-10}$ bei 18°, welches der kleinste Wert ist, der jemals beobachtet worden ist. Ob diese Leitfähigkeit noch von Verunreinigungen herrührt, oder eine Eigenschaft des Wassers darstellt, lässt sich vorerst nicht entscheiden; im letzten Falle ist sie jedenfalls ein oberer Grenzwert.

Nehmen wir an, dass die spezifische Leitfähigkeit des Wassers wirklich jenen Wert von 0·25 bei 18°, oder 0·28 bei 25° besitzt, so lässt sich hieraus der Dissociationsgrad des Wassers nach bekannten Überlegungen bestimmen. Zwischen Elektroden von 1 cm Entfernung würde ein Liter solchen Wassers die Leitfähigkeit 0·00028 besitzen. Enthielte dieses Wasser je ein Gramm-Äquivalent Wasserstoff- und Hydroxylionen, so müsste, da die Leitfähigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen unter solchen Umständen 325 und 170 Einheiten beträgt, die Konzentration der Ionen des Wassers $\frac{0{\cdot}00028}{495} = 0{\cdot}6 \times 10^{-6} =$ normal sein, d. h. es ist ein Gramm Wasserstoffionen in ungefähr zwei Millionen Liter Wasser enthalten. Dabei muss daran festgehalten werden, dass diese Konzentration ein oberer Wert ist; der wirkliche ist entweder kleiner (wie viel, ist nicht bekannt) oder gleich demselben.

Man kann nun ferner die Dissociation des Wassers aus den Erscheinungen der Hydrolyse berechnen, doch kann ich aus Mangel an geeigneten Beobachtungszahlen hierauf nicht eingehen[3]).

[1]) Pogg. Ann. Erg. **8**, 1. 1878. [2]) Wied. Ann. **24**, 48. 1875.

[3]) Diese Lücke wird demnächst von anderer Seite ausgefüllt werden.

Endlich ergiebt sich aus der Theorie der Gasketten, wie sie auf Grundlage der Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation sich nach Analogie der von W. Nernst[1]) gegebenen Theorie der Voltaschen Ketten ableiten lässt, ein unabhängiger Weg zur Bestimmung der Dissociation des Wassers. Zur Erläuterung schicke ich zunächst einiges über Gasketten voraus.

Eine mit gasförmigem Wasserstoff von gegebenem Druck im Gleichgewicht befindliche Elektrode von Platin, Palladium oder einem ähnlichen, aus Säuren keinen Wasserstoff entwickelnden Metalle muss gegen einen gegebenen Elektrolyt (z. B. verdünnte Schwefelsäure) einen ganz bestimmten Potentialunterschied zeigen, welcher von der Natur des Metalles unabhängig ist. Denn wäre dies nicht der Fall, wäre z. B. das Potential des mit Wasserstoff beladenen Platins ein anderes, als des Palladiums unter gleichen Umständen, so könnte man durch Verbindung beider Elektroden eine Kette erhalten, in welcher vermöge des vorhandenen Potentialunterschiedes einerseits Wasserstoff verbraucht, andererseits welcher abgeschieden wird. Man könnte dadurch dem Wasserstoffgas, welches anfangs beiderseits gleichen Druck hatte, verschiedenen Druck erteilen, und mittelst dieses Druckunterschiedes eine Maschine betreiben, wobei der Druck wieder ausgeglichen, und somit der elektrische Strom wieder ermöglicht wird. Man hätte mit anderen Worten ein Perpetuum mobile zweiter Art, was nicht möglich ist.

Man kann den Beweis auch kürzer mit Hilfe des Satzes führen: was auf eine Art im Gleichgewicht ist, muss auf alle Art im Gleichgewicht sein, welcher Satz nichts anderes, als ein kurzer und sehr anwendungsfähiger Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Energetik ist.

Man kann somit die mit Wasserstoff beladene Platin- oder Palladiumelektrode (letztere ist aus technischen Gründen vorzuziehen) als eine Elektrode von metallischem Wasserstoff betrachten, deren elektromotorische Kraft im übrigen von der Temperatur und dem Druck des Wasserstoffgases abhängt, mit welchem die Elektrode im Gleichgewicht ist. Eine solche Elektrode hat die Möglichkeit, Wasserstoffionen in den mit ihr in Berührung stehenden Elektrolyt zu senden. Sind in dem Elektrolyt seinerseits Wasserstoffionen vorhanden, so werden diese umgekehrt an die Elektrode treten, und man wird irgend eine Konzentration der Ionen im Elektrolyt angeben können, bei welcher die Zahl der aus- und eintretenden Wasserstoffatome gleich geworden ist. Den zu

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129. 1889.

dieser Konzentration gehörigen osmotischen Druck nennen wir den elektrolytischen Lösungsdruck[1]) des betreffenden Kations, in diesem Falle des Wasserstoffs und bezeichnen ihn mit p_h.

Nun hängt der Potentialunterschied gemäss der erwähnten Theorie von Nernst von dem Verhältnis zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck und dem osmotischen Gegendruck p der im Elektrolyt befindlichen Ionen ab. Man gelangt zu der entsprechenden Formel am einfachsten mittelst des Prinzips der virtuellen Energieänderungen[2]). Bringen wir ein Gramm-Äquivalent Ionen aus der Elektrode in den Elektrolyt, so ist die entsprechende osmotische Arbeit $p_h v + \int_{p_h}^{p} v\,dp$, während die elektrische $\varepsilon_0 \pi$ beträgt; dabei ist v das von einem Gramm-Äquivalent des (einwertig angenommenen) Ionen eingenommene Volum, π der Potentialunterschied zwischen Elektrode und Elektrolyt und ε_0 die Konstante des Faradayschen Gesetzes, d. h. die an einem Gramm-Äquivalent beliebiger Ionen haftende Elektrizitätsmenge von 96540 Coul. Setzen wir das Gasgesetz $pv = RT$ als gültig voraus, so ist $p_h v = RT$ und $\int_{p_h}^{p} v\,dp = RT \ln \frac{p}{p_h}$, also die osmotische Arbeit gleich $RT\left(1 + \ln \frac{p}{p_h}\right)$. Diese ist negativ zu rechnen, da mit abnehmendem Druck die abgegebene Energie zunimmt. Setzen wir die verbrauchte elektrische Energie gleich der gewonnenen osmotischen, so ist

$$\pi \varepsilon_0 = -RT\left(1 + \ln \frac{p}{p_h}\right) = RT\left(\ln \frac{p}{p_h} - 1\right)$$

und der Potentialunterschied an der Elektrode beträgt

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\ln \frac{p_h}{p} - 1\right).$$

Schalten wir zwei analog gebaute Ketten mit gleichen Elektroden gegeneinander, in welchen die osmotischen Gegendrucke im Elektrolyt p' und p'' betragen, so ist die elektromotorische Kraft dieser Kombination

[1]) Der Begriff entspricht vollkommen den von Nernst (a. a. O.) eingeführten der „elektrolytischen Lösungstension" als dem Druck, unter welchem das Metall in Lösung zu gehen bestrebt ist; seine Definition, wie sie im Text gegeben ist, scheint mir aber etwas rationeller.

[2]) Ostwald, Berichte der math.-phys. Klasse der Wiss. 1891, S. 276.

$$\pi' - \pi'' = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\ln\frac{p_h}{p'} - 1\right) - \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\ln\frac{p_h}{p''} - 1\right) = \frac{RT}{\varepsilon_0}\ln\frac{p''}{p'}.$$

Dies ist die Formel, von welcher wir Gebrauch machen werden.

Die besondere Gaskette, welche wir in Betracht ziehen wollen, besteht aus zwei mit Wasserstoff gesättigten Elektroden, von denen die eine in einer Säure-, die andere in einer Alkalilösung besteht. Solche Ketten sind bisher nicht eigentlich Gegenstand der Untersuchung gewesen, obwohl sie es verdient hätten; denn sie entwickeln eine sehr bedeutende elektromotorische Kraft, welche etwas über 0·7 Volt bei normalen Lösungen der beiden Stoffe beträgt. In unvollkommener Gestalt sind sie allerdings schon sehr lange bekannt, denn die entsprechende, mit Sauerstoff an Stelle des Wasserstoffs geladene Kette (von der später gezeigt werden soll, dass sie dieselbe elektromotorische Kraft hat, wie die Wasserstoffkette) liegt der von Becquerel angegebenen, freilich völlig falsch gedeuteten pile à oxygène oder Säure-Alkalikette zu Grunde. Bei dieser wurde die Energiequelle in der Verbindung von Säure und Alkali gesucht, während sich erweisen lässt, dass der Vorgang der Salzbildung an sich überhaupt nicht elektromotorisch wirken kann, und die Oxydations- und Reduktionsvorgänge an den Elektroden das Wesentliche sind.

Die Ursache der elektromotorischen Kraft dieser Kette lässt sich unmittelbar aus der Formel

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\ln\frac{p''}{p'}$$

ersehen. Der osmotische Druck der Wasserstoffionen in der Säurelösung werde mit p'' bezeichnet. In der Basislösung Wasserstoffionen anzunehmen, scheint zunächst kein Grund vorzuliegen, denn da diese Lösung Hydroxylionen in grossem Überschusse enthält, so können sich etwaige Wasserstoffionen mit diesen zu Wasser verbinden. Wäre indessen demgemäss $p' = 0$, so müsste $\pi = \infty$ sein; da π im Gegenteil einen endlichen Wert besitzt, so muss auch p' einen solchen haben, wenn dieser auch sehr klein sein mag.

Auch gewährt eine eindringendere Überlegung die Überzeugung, dass auch Basislösungen Wasserstoffionen enthalten müssen, wenn in reinem Wasser solche vorhanden sind; und dass letzteres der Fall ist, geht, wie schon erwähnt, aus den Thatsachen der Hydrolyse mit Sicherheit hervor. Denn nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts kann eine Vermehrung der Hydroxylionen im Wasser durch Zusatz von Alkali nur so wirken, dass die Zahl der Wasserstoffionen vermindert wird, man kann sie aber nicht gleich null machen. Vielmehr muss, von

sekundären Einflüssen abgesehen, die Konzentration der beiden Ionenarten stets eine solche sein, dass ihr Produkt einen konstanten Wert besitzt. Was für die Konzentrationen gilt, gilt naturgemäss auch für die ihnen proportionalen osmotischen Drucke.

Bezeichnet man demnach mit p die gleichen osmotischen Drucke des Wasserstoffs und Hydroxyls in reinem Wasser, mit p_a' und p_b' die entsprechenden verschiedenen Werte in der Basislösung, mit p_a'' und p_b'' die in der Säurelösung, so haben wir die Beziehung

$$p^2 = p_a' p_b' = p_a'' p_b''.$$

Von diesen Grössen ist p_b', der Druck der Hydroxylionen in der Alkalilösung, und p_a'', der Druck der Wasserstoffionen in der Säurelösung, bekannt, oder kann aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden; wir nehmen der Einfachheit wegen an, dass wir bei der Ausführung des Versuches $p_b' = p_a''$ machen, d. h. Lösungen von gleichem Dissociationszustande nehmen. Dann ist auch $p_a' = p_b''$; dieser Wert aber ergiebt sich aus unserer Formel, die wir gemäss der zuletzt eingeführten Bezeichnungsweise schreiben müssen

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_a''}{p_a'},$$

aus dem gemessenen Werte von π.

Zur numerischen Ausrechnung beachten wir, dass

$$RT = 2T \text{ Kal.}$$

in Wärmemass ist, wenn man die Gasgleichung auf ein Gramm-Molekulargewicht bezieht. Eine Kalorie ist weiter gleich $4{\cdot}18 \times 10^7$ Erg, und da $\varepsilon_0 = 96540$ Coul. beträgt, so folgt, da 1 Volt $\times$ Coul $= 10^7$ Erg, $\frac{RT}{\varepsilon_0} = 0{\cdot}0000867\, T$ Volt. Geht man von den natürlichen Logarithmen auf dekadische über, so wird der Zahlenkoëffizient 0·0001996, welchen Wert man unbedenklich auf 0·0002 abrunden kann. Aus

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{p_a''}{p_a'}$$

folgt

$$\log p_a' = \log p_a'' - \frac{\pi}{0{\cdot}0002\, T}.$$

Was nun den numerischen Wert von π anlangt, so behalte ich mir genauere Angaben darüber vor, da soeben in meinem Laboratorium eine eingehende Untersuchung dieser Ketten im Gange ist; er liegt für normale Lösungen von Säure und Basis und Zimmertemperatur bei 0·7 Volt,

eher etwas darüber, als darunter. Nehmen wir vorläufig diesen Wert an, so folgt für das Verhältnis der beiden Drucke

$$\frac{p_a'}{p_a''} = 8{\cdot}5 \times 10^{-13}.$$

Setzt man die Konzentration der Wasserstoffionen p_a'' in der benutzten Säurelösung gleich eins, so ist daher die der Wasserstoffionen in der Basislösung p_a'' gleich $8{\cdot}5 \times 10^{-13}$. Diese ist aber gleich der der Hydroxylionen in der Säurelösung p_b'', und da weiter $p_a'' p_b'' = p^2$ ist, so folgt

$$p = 0{\cdot}9 \times 10^{-6}.$$

Dies ist somit der osmotische Druck oder die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen im reinen Wasser, wenn die der normalen Lösungen (ein Gramm-Molekulargewicht im Liter) gleich eins gesetzt wird. Für denselben Wert haben wir oben aus der Leitfähigkeit des Wassers $0{\cdot}6 \times 10^{-6}$ gefunden. Beide Zahlen kommen sich nahe genug, daraus, dass die aus der Leitfähigkeit erhaltene etwas kleiner ist, geht hervor, dass erstens die benutzte Schätzung von π auf 0·7 Volt etwas zu niedrig ist; 0·75 Volt würden bereits den Wert $0{\cdot}23 \times 10^{-6}$ geben, welcher unter den aus der Leitfähigkeit abgeleiteten fällt. Zweitens lässt sich aber aus dem nahen Zusammenfallen der Werte schliessen, dass die von Kohlrausch beobachtete minimale Leitfähigkeit des Wassers bereits wesentlich von der Natur dieser Flüssigkeit, nicht mehr von zufälligen Beimengungen bestimmt worden ist und mit ziemlicher Annäherung die wahre Leitfähigkeit des Wassers darstellt.

Es bleibt noch übrig, auf den Zusammenhang der eben besprochenen Kette mit der von Becquerel einzugehen, welche bekanntlich aus zwei Platinelektroden besteht, von denen eine in Alkali, die andere in Säure taucht; beide Elektrolyte sind miteinander in Berührung. Es ist zunächst bemerkenswert, dass die Wirkung der Kette nicht von der unmittelbaren Wechselwirkung zwischen Säure und Alkali abhängt, denn es bildet sich alsbald zwischen beiden eine Schicht neutraler Salzlösung, welche die unmittelbare Berührung aufhebt. Auch giebt in der That die Kette keine andere elektromotorische Kraft, wenn man beliebige Salzlösungen zwischen Säure und Alkali schaltet. Das Wirksame in der Kette ist vielmehr der freie Sauerstoff, welchen sowohl die Lösungen wie auch die Elektroden, allerdings in sehr geringer Menge, gelöst und absorbiert enthalten. Diese geringe Menge ist der Grund, dass sich die Kette sehr schnell polarisiert.

Stellen wir geregelte Verhältnisse dadurch her, dass wir die Elektroden und ihre Umgebung durch Berührung mit Sauerstoffgas mög-

lichst gesättigt erhalten, so ist der chemische Vorgang in der Kette ganz analog der eben erörterten Wasserstoffkette. In dieser tritt Wasserstoff an der Seite der Basis ein, um zunächst in den Ionenzustand überzugehen und alsbald mit dem vorhandenen Hydroxyl zu neutralem Wasser zusammenzutreten, während auf der anderen Seite eine gleiche Anzahl von Wasserstoffionen seine Ladung verliert, um in gewöhnliches Wasserstoffgas überzugehen. In der Sauerstoffkette tritt umgekehrt auf der Seite der Säure beständig Sauerstoff in die Lösung, um mit dem vorhandenen Wasser Hydroxylionen zu bilden (Sauerstoffionen sind in wässeriger Lösung nicht bekannt), welche mit den Wasserstoffionen wieder zu Wasser zusammentreten [1]), während beim Alkali Hydroxylionen ihre Ladung verlieren, und sich in Sauerstoff und Wasser spalten. In beiden Fällen ist die in Alkali stehende Elektrode Anode, für beide Fälle gilt dieselbe Gleichung, und beide Ketten müssen daher dieselbe elektromotorische Kraft haben. In der That liegen die für die Becquerelsche Kette beobachteten Werte etwas über 0·7 Volt.

Die vorstehenden Überlegungen gelten unter der Voraussetzung, dass die Elektroden nur als Leiter, nicht vermöge ihrer Substanz wirken. Im Falle des Wasserstoffs ist diese Voraussetzung bei Platin, Palladium, Kohle und ähnlichen Stoffen als erfüllt anzusehen, wie sich theoretisch begründen lässt. Zweifelhafter wird die Frage im Falle des Sauerstoffs. Hierüber sind die Ergebnisse der im Gange befindlichen experimentellen Untersuchungen abzuwarten.

Ferner sind aber die Ergebnisse der eben gemachten Erörterungen nicht auf den Fall der Bildung von Wasserstoff- und Hydroxylionen aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff beschränkt. Sie müssen vielmehr immer gelten, wenn eine Quelle für die Bildung dieser Ionen vorhanden ist, d. h. bei allen Stoffen, die Sauerstoff oder Wasserstoff aufnehmen und abgeben können. Dies sind die Oxydationsmittel im engeren Sinne und die Gruppe der Reduktionsmittel, bei welchen Wasserstoffionen gebildet oder Hydroxylionen verbraucht werden. Denn die Ursache der elektromotorischen Kraft ist der grosse Unterschied in den beiderseitigen osmotischen Drucken sowohl der Wasserstoff- wie der Hydroxylionen. Alle elektrischen Vorgänge, durch welche nach beliebigen Zwischenreaktionen in letzter Instanz dieser Druckunterschied verkleinert wird, gestatten naturgemäss die Überführung der osmotischen Energie in elektrische und sind der oben gegebenen Formel unterworfen.

[1]) Man kann auch einfacher annehmen, dass die Wasserstoffionen daselbst ihre Ladung aufgeben, um mit neutralem Sauerstoff neutrales Wasser zu bilden. Für den erörterten Fall macht das keinen Unterschied.

Eine solche Beziehung ist von W. Bancroft[1]) experimentell gefunden worden, bevor noch die Theorie der Erscheinung bekannt war: Bancroft fand, dass Säuren die elektromotorische Kraft der Oxydationsmittel erhöhen, und die der Reduktionsmittel vermindern; Basen verhalten sich umgekehrt. Von den Kombinationen, die er untersucht hat, finde ich nur eine, welche zum Vergleich herangezogen werden kann. Hydroxylamin in saurer Lösung reduziert um 0·70 Volt schwächer, als in alkalischer. Da die Verdünnung geringer als normal war (die genaue Zahl ist nicht angegeben), so ist diese Beobachtung mit der früher gegebenen Zahl in gutem Einklang.

Es ist beachtenswert, dass als Quelle der elektrischen Energie sich hier in erster Linie die osmotische Energie ausweist. Das Gleiche ergiebt sich für alle anderen Voltaschen Ketten. Die chemischen Verhältnisse kommen nur insofern bestimmend in Frage, als sie gewisse Werte des Druckes oder bestimmte Beziehungen zwischen verschiedenen Drucken festlegen. Es ist daher historisch vollkommen erklärlich, dass die Theorie der Voltaschen Ketten fast ein Jahrhundert später gekommen ist, als die experimentelle Kenntnis derselben: sie hat auf die Theorie des osmotischen Drucks und die der elektrolytischen Dissociation warten müssen.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 397. 1891.

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen.

Von

Harry C. Jones.

(Mit 5 Textfiguren.)

In einem voraufgehenden Aufsatze[1]) berichtete ich vorläufig über Methode und Apparat, deren ich mich bei meiner Untersuchung bediente, auch über die mit verdünnten Lösungen von Natriumkalium- und Ammoniumchlorid erhaltenen Resultate.

Seitdem wurde die Untersuchung von mir auf eine Anzahl anderer Salze ausgedehnt, die entweder typisch nach Zahl und Art ihrer Ionen sind, oder sonst ein spezifisches Interesse besitzen. Es sind dies Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorkadmium, Bromkadmium, Jodkadmium, Kadmiumnitrat und Chlorzink. Bei jedem einzelnen dieser Salze wird des Grundes Erwähnung geschehen, weshalb es in die Untersuchung einbezogen wurde.

Die Untersuchungsmethode.

Die Arbeitsmethode war dieselbe wie die im voraufgehenden Artikel kurz geschilderte. Die Salze wurden durchweg auf dieselbe Weise gereinigt. Erlaubte es die Natur des Salzes, so wurde davon abgewogen und direkt eine Lösung von bekanntem Gehalt hergestellt. In allen übrigen Fällen wurde die Lösung des Salzes auf die gewöhnliche Weise analysiert und auf bekannten Gehalt gebracht.

Der Gefrierpunkt von genau einem Liter Wasser, das fast auf 0° abgekühlt in den Apparat gelangte, wurde täglich beim Beginn der Versuche bestimmt. Mittelst einer graduierten Pipette wurde diesem Liter Wasser die passende Anzahl Kubikzentimeter entnommen und dafür ein gleiches Volumen Salzlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt. Von dieser so erhaltenen verdünnten Lösung wurde nach hinreichendem Mischen der Gefrierpunkt bestimmt. Das die Lösung enthaltende Ge-

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 110.

fäss wurde dann aus der Kältemischung herausgenommen und die ausgeschiedene Eismenge schmelzen gelassen. Dieser verdünnten Lösung wurde dann eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter entnommen und dafür das gleiche Volum einer bekannten Lösung zugesetzt und damit fortgefahren, so lange als es wünschenswert erschien, die Versuchslösung zu konzentrieren. Es wurden so alle Lösungen direkt aus der ersten und ursprünglichen, auf bekannten Gehalt gebrachten Salzlösung bereitet. Die Stärke dieser Normallösung wechselte bei den verschiedenen Salzen zwischen ein Gramm-Molekel und $^1/_{10}$ Gramm-Molekel.

Die Volumenverminderung bei dem Zusatz der Salzlösung zu dem Wasser oder zu der verdünnten Lösung stellte sich als so gering heraus (soweit die sehr verdünnten Lösungen in Betracht kommen), dass sie vernachlässigt bleiben kann.

Während des Gefrierens muss langsam und gelind, aber beständig umgerührt werden. Bei der Gestalt des zur Verwendung gelangten Rührers war eine sehr gelinde Bewegung desselben mehr als hinreichend, um die Flüssigkeit vollkommen durchmischt zu erhalten. Der Abkühlungsbetrag der Lösung unter ihren Gefrierpunkt war fast genau 1·2°. Er änderte sich nur in sehr geringem Masse für die Lösungen zwischen ein Tausendstel und ein Zehntel normal. Überkühlte sich die Lösung irgendwann merklich über diesen Betrag hinaus, so wurde die Eisausscheidung durch Einführung eines Fragmentes von reinem Eis eingeleitet. Der Überkühlungsbetrag für die Lösungen von verschiedener Konzentration wurde mittelst eines in Hundertstelgrade geteilten Beckmannschen Thermometers bestimmt. Ebenso konnte er genau mit Hilfe des grossen Thermometers bestimmt werden, dessen ganze Skala sich über nur 0·6° erstreckte. Dies geschah durch Messung der Zeit, die erforderlich war, die Lösung um 0·6° abzukühlen, und der Zeit zwischen dem Momente, wo der Quecksilberfaden unter den Nullpunkt des Thermometers sank, und dem Momente, wo die Eisausscheidung begann. Die aus diesen Daten bezeichnete Überkühlung stellte sich fast ganz gleich der mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Thermometer bestimmten heraus. Selbstverständlich muss während dessen die Flüssigkeit beständig und so gleichmässig als möglich umgerührt werden.

Die Thermometerablesungen, die mittelst eines kleinen Fernrohrs geschahen, wurden stets bezüglich der Konzentrationsänderung, den die Eisausscheidung hervorrief, korrigiert. Diese Korrektur basierte sich auf die latente Wärme des Wassers = 80 Kal. Die Ausscheidung eines g Eis macht danach genügend Wärme frei um 80 cc Wasser 1° zu erwärmen. Da das Volumen der verwandten Lösung (1 Liter) bekannt

ist, und der Überkühlungsbetrag bestimmt wird, ergiebt sich die Berechnung der gebildeten Eismenge von selbst. Die ursprüngliche Lösung konzentrierte sich durch diese Eisausscheidung um einen bestimmten Betrag, und der am Thermometer abgelesene Gefrierpunkt entsprach dieser Konzentrierung. Die so erhaltene Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch das Salz war zu gross und musste im Verhältnis der Konzentrierung der ursprünglichen Lösung verringert werden. So musste sich dann eine korrigierte Gefrierpunktserniedrigung der ursprünglichen Lösung ergeben.

Diese Korrektur ist nicht absolut genau, da die Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht in gradem Verhältnisse der Konzentrierung wechselt, zufolge eines Plus an Dissociation bei einem Plus an Verdünnung. Werden aber verdünnte Lösungen wie die von mir benutzten nur um 1·5 % konzentrierter, so bleibt der Dissociationsgrad praktisch derselbe, und der Fehler aus dieser Identifizierung bleibt völlig wirkungslos.

Des weiteren zieht die obige Korrektur den geringen Betrag an Eis nicht in Betracht, der sich während des Konstantwerdens des Thermometers nach Eintritt der Eisbildung ausschied. Zufolge der Gestalt des angewandten Apparats war aber das Tempo der Abkühlung ein so langsames, dass dieser Zeitbetrag nicht grösser war als der, der erforderlich war um die Lösung um 0·1° oder 0·2° abzukühlen, und der dieser Abkühlung entsprechende Ausscheidungsbetrag war so gering, dass der entstandene Fehler kaum merklich ward.

Der Apparat.

Der Apparat, mittelst dessen meine Messungen bewirkt wurden, wird durch Fig. 1, 2 und 3 veranschaulicht. *A* Fig. 1 stellt ein grosses Metallgefäss dar, ungefähr 25 cm hoch und 35 cm weit. Dies wurde in einen Filzmantel *b b* gehüllt, um es gegen die warme Aussenluft zu schützen. *B* ist ein Zinkgefäss, 20 cm hoch und 15 cm weit, das auf einem Dreifuss steht, um es vor Berührung mit dem äusseren Gefässe zu schützen. Dies schloss ein Zinkdeckel. Der Raum zwischen den Wänden *A* und *B* und ebenso zwischen ihren Böden war mit der Kältemischung von Eis und Salz ausgefüllt. Dieser Raum war mit einem Asbestringe *a a* bedeckt, um die Kältemischung vor der Luft zu schützen. *C* stellt ein Glasgefäss dar, 18 cm hoch, 10 cm weit und von ungefähr 1200 cc Inhalt. Dieses ruhte auf einer Filzschicht, *b*, durch die es von dem Zink darunter getrennt war. Der Raum zwischen *B* und *C* war mit Luft gefüllt und oben mit einem Filzringe *b b* geschlossen, der durch einen kleinen metallnen Ständer, der an der Wand von *B* be-

festigt war, getragen wurde. Diese Luftkammer war so von der äusseren Luft völlig abgeschlossen, und ihre Temperatur blieb während einer und derselben Bestimmung fast ganz konstant. Das Glasgefäss war mit einem Messingblech, das mit einer dünnen Schicht Asphaltlack überzogen war, geschlossen. *D* ist das Thermometer, dessen „Kugel" 14 cm lang und ca. 1·5 cm weit ist. Das aus der Kugel herausführende Ka-

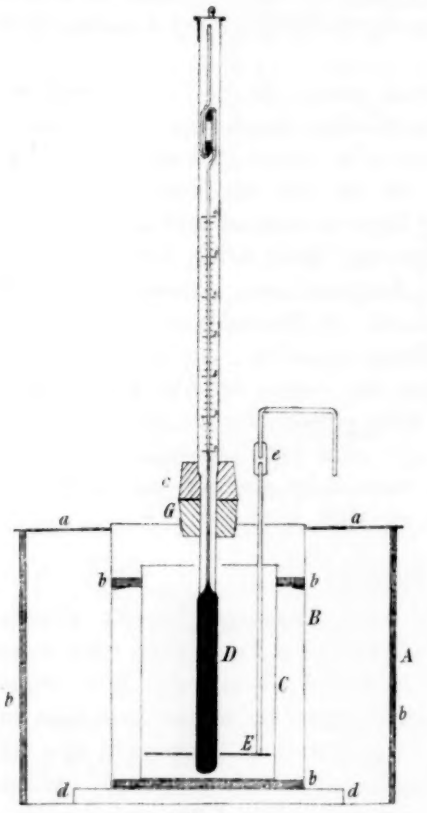


Fig. 1.

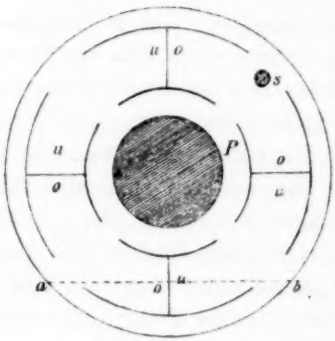


Fig. 2.

Fig. 3.

pillarrohr war sehr fein und sorgfältig kalibriert. Die ganze Graduierung, 22 cm lang, entsprach nur 0·6 °. Sie war in Zehntel, Hundertstel und Tausendstel geteilt. Die kleinsten Skalenteile liessen sich mittelst eines Fernrohrs leicht nach Zehnteln abschätzen, so dass also Zehntausendstel-Grade mit Sicherheit abgelesen werden konnten. Das Kapillarrohr ging am oberen Ende in einen Quecksilberbehälter über, wie bei allen anderen Beckmann-Thermometern. Das Thermometer

ging ohne Reibung durch den Kork *G* hindurch und sass fest in dem Korke *c*, der auf dem ersteren auflag, so dass danach das Thermometer frei in der Flüssigkeit in *C* hing. *E* ist der Rührer, mittelst dessen die Flüssigkeit während des Abkühlens ununterbrochen in Bewegung erhalten wurde. Sein Griff bestand aus zwei Teilen, die in dem Verbindungsstück *e* zusammentrafen und dort durch Schräubchen fixiert waren. Dies darum, weil ein Knie aus einem Stücke im Wege gewesen wäre, wenn man die Gefässdeckel hätte abnehmen oder das innere Gefäss aus dem Zinkgefäss herausnehmen wollen. Der obere Teil war also doppelt rechtwinklig gebogen, dies zu grösserer Bequemlichkeit, und um die Wärme der Hand von dem Thermometer abzuhalten. Fig. 2 zeigt den Rührer von oben gesehen. Eine kreisförmige Messingscheibe wurde etwas kleiner ausgeschnitten als das Glasgefäss, um sich darin frei auf und nieder bewegen zu können. Diese wurde darin längs der ausgezogenen Linien der Figur durchschnitten und die entstandenen beweglichen Enden abwechselnd auf und abwärts gebogen, wie aus den Buchstaben *u* und *o* zu ersehen ist. *s* ist ein kleines Loch, in dem der Griff festgemacht ist. *P* ist ein grösseres Loch im Zentrum, durch das das Thermometer hindurchragte. Fig. 3 stellt einen Schnitt *ab* durch einen der Scheibeneinschnitte dar und zeigt, wie die beweglichen Enden abwechselnd auf und abwärts gebogen wurden. Dieser Schnitt wird in Fig. 2 durch die punktierte Linie *ab* gegeben.

Ein Rührer von dieser Gestalt hat sich als sehr zweckmässig herausgestellt, insofern jedes Heben oder Senken desselben sehr viel Bewegung in der Flüssigkeit hervorbringt. Mittelst dieser schrägen Durchlässe wird die Flüssigkeit sowohl horizontal wie vertikal aus ihrer Lage gestossen und die Mischung der wärmeren und der kälteren Teile dementsprechend vollständiger. Weiterhin ist kontinuierlichen Strömungen in irgend einer Richtung vorgebeugt, da die beim Heben entstandenen beim Senken vollständig umgekehrt werden. Durch gelindes aber anhaltendes Rühren mit diesem Apparat liess sich das ganze Flüssigkeitsvolumen leicht durchweg auf gleicher Temperatur erhalten. Ein gleichgestalteter Rührer fand bei der Bereitung der verschiedenen Lösungen Verwendung, um eine völlig homogene Flüssigkeit zu garantieren.

Die Vorzüge, die die Methode bietet, wenn man sich des Apparats in meiner grösseren Ausführung bedient, haben bereits Erwähnung gefunden[1]). Die Resultate mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumchlorid, die an gleicher Stelle veröffentlicht worden sind, zeigen, dass ein ge-

[1]) Jones, Diese Zeitschr. 11, 111.

ringer Fehler in der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bei verdünnten Lösungen viel mehr als bei konzentrierten ins Gewicht fällt. Ein Fehler von 0·0001° in der Gefrierpunktserniedrigung einer Zehntel-Normal-Lösung hat verhältnismässig wenig Einfluss auf den Dissociationsbetrag, wohingegen die gleiche Differenz im Falle einer Tausendstel-Normal-Lösung eine sehr merkliche Wirkung ausüben würde. Bei Chlornatrium bedingt eine solche Differenz in der Gefrierpunktserniedrigung einer Tausendstel-Normal-Lösung eine Differenz von über 5 % im Dissociationsbetrage. Der Einfluss einer derartigen Differenz nimmt sehr rasch ab, sowie die Konzentration der Lösung zunimmt. Wenn man sich dies vor Augen hält, wird es kaum wunder nehmen, dass eine Bestimmung von Chlornatrium in 0·001 normal und die entsprechenden Bestimmungen von Chlorkalium und Chlorammonium bei diesen höchsten Verdünnungen nahezu 100 % Dissociation geben. Bei jeder Lösung wurden zwei Gefrierpunktsmessungen vorgenommen und ihr Mittel als dem wahren Wert am nächsten liegend genommen. Aus Spalte 6 wird hervorgehen, dass der Dissociationsgrad der drei Chloride von den verdünntesten bis hinauf zu den konzentriertesten Lösungen abnimmt. Gewisse sehr kleine scheinbare Ausnahmen werden bei den Einzelbestimmungen der stark verdünnten Lösungen zu bemerken sein, wo mitunter steigende Konzentration mit steigenden Prozenten an Dissociation Hand in Hand geht. Solche Ausnahmen sind indessen nur scheinbare, da sie ganz innerhalb der Fehlergrenzen ihrer Gebiete liegen und nicht konstant sind, wenn zwei Reihen Messungen einer und derselben Lösung gemacht werden.

Auf die allgemeine Übereinstimmung zwischen den Dissociationsbeträgen der drei Chloride, wie sie einerseits nach der obigen Methode gefunden, andrerseits aus den Leitfähigkeitsbestimmungen berechnet wurden, ist hingewiesen worden. Die Differenzen zwischen den in den obigen nebst erwähnten Fällen gefundenen Werten und den aus Löslichkeitsuntersuchungen resultierenden sollen weiter unten Erörterung finden.

Die „Knicke", die Pickering[1]) in den die Gefrierpunkte der Chlornatriumlösungen darstellenden Kurven vorhanden glaubte, sind für die verdünnten Lösungen ganz und gar als Versuchsfehlern entspringend — in einem Falle einem solchen von über 50 % — nachgewiesen worden[2]).

---

[1]) Pickering, Ber. **25**, 1314.
[2]) Jones, Ber. **26**, 547.

Die drei Alkalichloride sind bei gleicher Verdünnung praktisch in gleichem Masse und auf gleiche Weise dissociiert. Jedes Molekül zerfällt in ein einwertiges Anion und ein einwertiges Kation je eines Elements mit Ausnahme der Gruppe NH_4, die den Alkalielementen sehr ähnlich ist. Es ist dies der einfachste Dissociationsvorgang, und Regelmässigkeiten, wie sie bei diesen Salzen zu Tage getreten sind, dürften nicht vorkommen, wenn die Moleküle komplizierter sind und zusammengesetztere Ionen liefern. Um dies festzustellen, wurden die unten abgehandelten Salze gewählt, von denen alle, mit Ausnahme des Magnesiumsulfats, mehr als zwei Ionen liefern, während das Magnesiumsulfat in zwei, beide gleichwohl zweiwertig und eine aus zwei Elementen zusammengesetzt, zerfällt.

Die Art der Tabellierung der Resultate ist die gleiche wie die bei den Alkalichloriden gewählte. Spalte 1. giebt das g-Gewicht in 1 Liter Lösung, 2. den Betrag in g-Molekeln normal, 3. die korrigierte Gefrierpunktserniedrigung, 4. das berechnete Sinken des Gefrierpunktes, erzeugt durch das g-Molekulargewicht des Salzes, 5. enthält die verschiedenen Werte für $i = \frac{\text{g-Mol.-Ern.}}{1{\cdot}89}$ und 6. den Dissociationsgrad bei verschiedenen Konzentrationen $= i - 1$, wenn das Molekül in zwei Ionen zerfällt, und $\frac{i-1}{2}$, wenn das Molekül in drei Ionen zerfällt.

g-Molekül normal wurde durchweg statt g-Äquivalent normal angewandt, weil ein Molekül das gleiche Sinken des Gefrierpunktes hervorruft, welche auch die Äquivalenz der konstituierenden Säure oder Base sein mag. Spaltet sich das Molekül in drei Ionen, dann berechnet sich der Dissociationsbetrag wie folgt:

$$1 - \alpha + 3\alpha = i$$

$$\alpha = \frac{i-1}{2},$$

wo α den Betrag an dissociiertem Salz ist.

Die Resultate sind als Kurven entworfen worden, in denen die Ordinaten die Konzentration und die Abscissen die Gefrierpunktserniedrigung darstellen. Die erste eines jeden Paares erstreckt sich annähernd von 0·001 normal bis 0·01 normal. Die zweite von 0·01 normal bis 0·1 normal. In den ersten Kurven eines jeden Paares: *A*, *C*, *E*, *G*, *I*, *K*, *M*, *O* ist eine Einheit der Ordinatenaxe gleich 0·001 normal und eine Einheit der Abscissenaxe gleich 0·0050° Gefrierpunktserniedrigung. In den zweiten Kurven eines jeden Paares: *B*, *D*, *F*, *H*, *I*, *L*, *N*, *P*

ist eine Einheit der Ordinaten- und Abscissenaxe das Zehnfache der vorigen Einheit. Die Nullpunkte jeder Kurve sind mit A_0, B_0, C_0 etc. bezeichnet.

Kaliumsulfat.

Dieses Salz ward gewählt als typisches Beispiel derjenigen, die sich in zwei einwertige Kationen und ein zweiwertiges Anion spalten. Zwei Reihen Gefrierpunktsmessungen, jede deren zwanzig enthaltend, wurden von Lösungen zwischen 0·001 und 0·1034 normal gemacht.

Tabelle 1.

$K_2SO_4 = 174{\cdot}335$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.	
0·17433	0·001	0·0054°	5·400	2·857	92·8%	
0·34796	0·001996	0·0107	5·3607	2·836	91·8	
0·52300	0·003	0·0160	5·3333	2·822	91·1	
0·69523	0·00399	0·0212	5·3133	2·811	90·5	
0·86678	0·00497	0·0261	5·2515	2·778	88·9	
1·04601	0·006	0·0313	5·2166	2·760	88·0	
1·21616	0·00698	0·0362	5·1862	2·744	87·2	
1·38562	0·00795	0·0411	5·1698	2·735	86·7	
1·55441	0·00892	0·0453	5·0785	2·687	84·3	
1·72252	0·00988	0·0498	5·0405	2·666	83·3	
3·48670	0·02	0·0992	4·9600	2·624	81·2	
5·09055	0·0292	0·1413	4·8390	2·560	78·0	
6·63028	0·0380	0·1809	4·7605	2·518	75·9	
8·71675	0·05	0·2306	4·6120	2·440	72·0	
10·11143	0·058	0·2660	4·5862	2·426	71·3	
11·45032	0·0657	0·2935	4·4673	2·363	68·1	
12·73566	0·073	0·3237	4·4342	2·346	67·3	
13·96959	0·0801	0·3536	4·4145	2·336	66·8	
15·15416	0·0869	0·3802	4·3751	2·315	65·7	
16·29135	0·09345	0·4078	4·3638	2·308	65·4	

Tabelle 2.

$K_2SO_4 = 174{\cdot}335$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.	Das Mittel von Tabelle 1 und 2.	
0·17433	0·001	0·0055°	5·5000	2·910	95·5%	0·001	0·00545
0·34796	0·001996	0·0108	5·4108	2·863	93·1	0·001996	0·01075
0·52090	0·00299	0·0159	5·3177	2·813	90·6	0·002995	0·01595
0·69315	0·00398	0·0209	5·2512	2·778	88·9	0·003985	0·02105
0·86471	0·00496	0·0258	5·2016	2·752	87·6	0·004965	0·02595
1·04601	0·006	0·0314	5·2333	2·768	88·4	0·006	0·03135
1·21616	0·00698	0·0362	5·1862	2·744	87·2	0·00698	0·0362

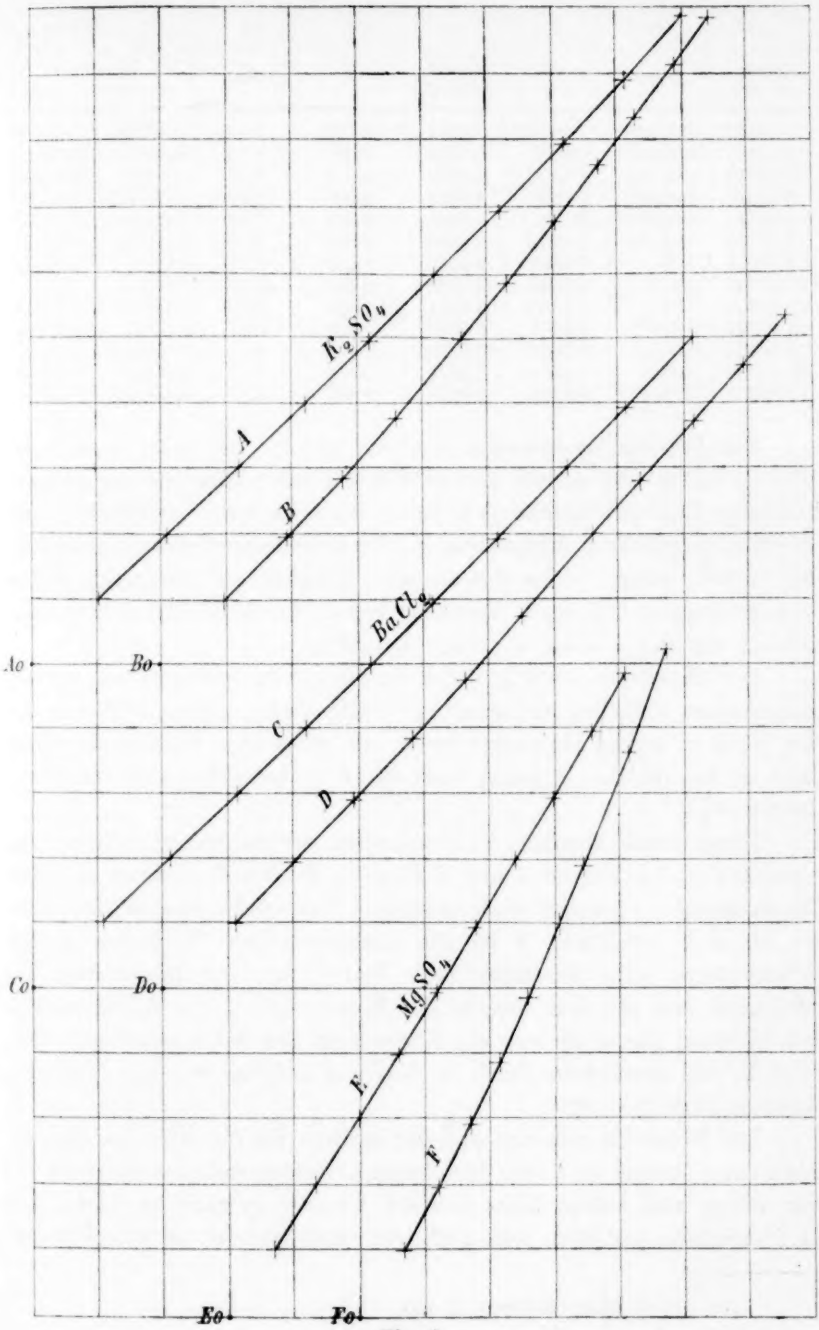


Fig. 4.

ist eine Einheit der Ordinaten- und Abscissenaxe das Zehnfache der vorigen Einheit. Die Nullpunkte jeder Kurve sind mit A_0, B_0, C_0 etc. bezeichnet.

Kaliumsulfat.

Dieses Salz ward gewählt als typisches Beispiel derjenigen, die sich in zwei einwertige Kationen und ein zweiwertiges Anion spalten. Zwei Reihen Gefrierpunktsmessungen, jede deren zwanzig enthaltend, wurden von Lösungen zwischen 0·001 und 0·1034 normal gemacht.

Tabelle 1.

$K_2SO_4 = 174{\cdot}335$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Ernie-drigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.
0·17433	0·001	0·0054°	5·400	2·857	92·8%
0·34796	0·001996	0·0107	5·3607	2·836	91·8
0·52300	0·003	0·0160	5·3333	2·822	91·1
0·69523	0·00399	0·0212	5·3133	2·811	90·5
0·86678	0·00497	0·0261	5·2515	2·778	88·9
1·04601	0·006	0·0313	5·2166	2·760	88·0
1·21616	0·00698	0·0362	5·1862	2·744	87·2
1·38562	0·00795	0·0411	5·1698	2·735	86·7
1·55441	0·00892	0·0453	5·0785	2·687	84·3
1·72252	0·00988	0·0498	5·0405	2·666	83·3
3·48670	0·02	0·0992	4·9600	2·624	81·2
5·09055	0·0292	0·1413	4·8390	2·560	78·0
6·63028	0·0380	0·1809	4·7605	2·518	75·9
8·71675	0·05	0·2306	4·6120	2·440	72·0
10·11143	0·058	0·2660	4·5862	2·426	71·3
11·45032	0·0657	0·2935	4·4673	2·363	68·1
12·73566	0·073	0·3237	4·4342	2·346	67·3
13·96959	0·0801	0·3536	4·4145	2·336	66·8
15·15416	0·0869	0·3802	4·3751	2·315	65·7
16·29135	0·09345	0·4078	4·3638	2·308	65·4

Tabelle 2.

$K_2SO_4 = 174{\cdot}335$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.
Gramm im Liter	Normal	Ernie-drigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.	Das Mittel von Tabelle 1 und 2.	
0·17433	0·001	0·0055°	5·5000	2·910	95·5%	0·001	0·00545
0·34796	0·001996	0·0108	5·4108	2·863	93·1	0·001996	0·01075
0·52090	0·00299	0·0159	5·3177	2·813	90·6	0·002995	0·01595
0·69315	0·00398	0·0209	5·2512	2·778	88·9	0·003985	0·02105
0·86471	0·00496	0·0258	5·2016	2·752	87·6	0·004965	0·02595
1·04601	0·006	0·0314	5·2333	2·768	88·4	0·006	0·03135
1·21616	0·00698	0·0362	5·1862	2·744	87·2	0·00698	0·0362

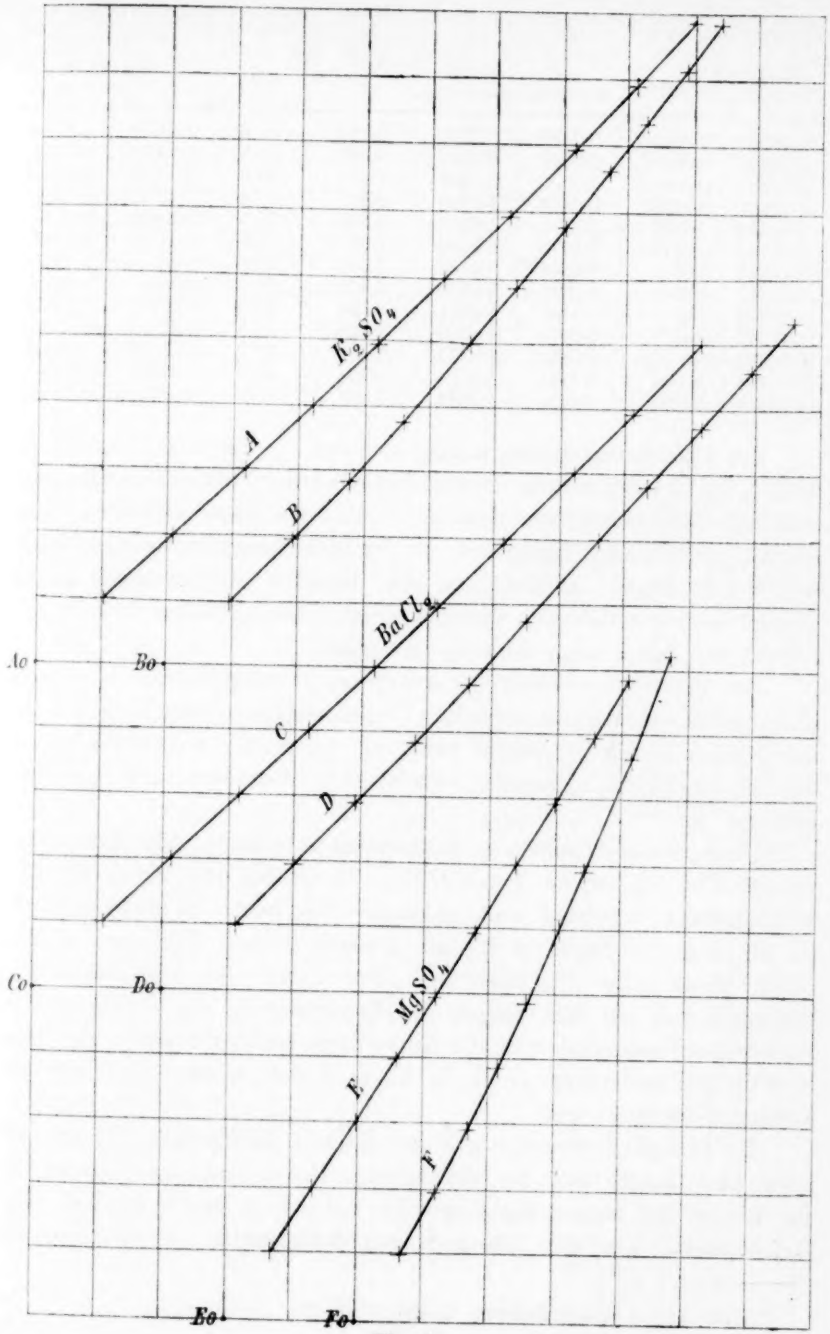


Fig. 4.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.	Das Mittel von Tabelle 1 und 2	
1·38562	0·00795	0·0410°	5·1572	2·728	86·4%	0·00795	0·04105
1·55441	0·00892	0·0455	5·1009	2·698	84·9	0·00892	0·0454
1·72252	0·00988	0·0500	5·0607	2·677	83·8	0·00988	0·0499
3·39697	0·01949	0·0958	4·9153	2·600	80·0	0·019745	0·0975
5·00444	0·0287	0·1381	4·8118	2·546	77·3	0·02895	0·1397
6.54761	0·03756	0·1775	4·7258	2·500	75·0	0·03778	0·1792
8·71675	0·05	0·2308	4·6160	2·442	72·1	0·05	0·2307
10·11143	0·058	0·2650	4·5690	2·418	70·9	0·058	0·2655
12·20345	0·07	0·3120	4·4571	2·358	67·9	0·06785	0·30275
13·77247	0·079	0·3476	4·4000	2·328	66·4	0·076	0·33565
15·26304	0·08755	0·3829	4·3735	2·314	65·7	0·083825	0·36825
16·67908	0·0957	0·4151	4·3375	2·294	64·7	0·0913	0·39765
18·02432	0·1034	0·4427	4·2814	2·265	63·2	0·098425	0·42525

Der Dissociationsbetrag nimmt von 94·1 % bei 0·001 normal bis 63·2 % bei 0·1034 normal ab und dies mit jeder Zunahme der Konzentration. Eine scheinbare Ausnahme wird zwischen 0·00496 n. und 0·006 n. in Tabelle 2 bemerkbar, wo der Dissociationsbetrag von 87·6 % bis 88·4 % steigt. Dies kommt aber lediglich auf Rechnung des in diesen Grenzen zulässigen Versuchsfehlers. In denselben Grenzen erscheint auf Tab. 1 keine derartige Ausnahme.

Der Dissociationsbetrag für Kaliumsulfat ist geringer, als der für Chlorkalium bei allen angewandten Verdünnungen. Diese Differenz, die bei 0·001 n. gering ist, wächst rasch mit steigender Konzentration, so dass sie bei 0·01 n. ein wenig mehr als 7 %, bei 0·1 n. aber fast 20 % beträgt.

Diese rasche Abnahme an Dissociation mit zunehmender Konzentration wird in den Kurven A und B (Fig. 4), die aus dem Mittel der zwei Messungszeichen gezogen sind, sichtbar. Das rasche Steigen von Kurve B, die sich der Kurve A für die konzentrierteren Lösungen nähert, drückt diese selbe Thatsache aus. Das Fallen der Dissociation beschleunigt sich mit dem Steigen der Konzentration, die Gefrierpunktserniedrigung nimmt ab und die Kurve biegt von der Abscisse ab. Dies wird in viel geringerem Grade in Kurve A sichtbar, wo sehr verdünnte Lösungen im Spiel sind.

Der Vergleich zwischen den isotonischen Koëffizienten aus dem osmotischen Drucke und der molekularen Gefrierpunktserniedrigung ist für dieses und andere Salze von de Vries[1]) gemacht worden. Die Gefrierpunkte von vier Lösungen von Kaliumsulfat in verschiedener

[1]) De Vries, Diese Zeitschr. **2**, 427.

Konzentration sind von Arrhenius[1]) bestimmt worden. Zwei von diesen liegen innerhalb der Konzentrationen, mit denen ich gearbeitet habe. Für die verdünnteste Lösung, 0·0364 g-Mol. normal, ist die Differenz zwischen den gewonnenen Resultaten nicht unbeträchtlich, während für die zweite Lösung, 0·091 g-Mol. normal, die Übereinstimmung eine recht gute ist. Die verhältnismässig grosse Differenz für die verdünnteste Lösung darf, meine ich, der seitherigen bedeutenden Verbesserung der Methode unbedenklich zugeschrieben werden. Als Arrhenius die Methode anwandte, war sie verhältnismässig jung. Das von ihm benutzte Thermometer war in 0·02° geteilt und es konnten mit Genauigkeit nur bis 0·002° abgelesen werden, während das Thermometer, das mir zur Verfügung steht, mich in Stand setzt, bis ein Zwanzigstel dieses Betrages abzulesen.

Chlorbaryum.

Ein Molekül Chlorbaryum dissociiert gleichfalls in drei Ionen, aber im Gegensatz zu Kaliumsulfat in ein zweiwertiges Kation und zwei einwertige Anionen. Zwei Reihen Gefrierpunktsbestimmungen, jede von 20 solchen, wurden mit Lösungen von 0·001 n. bis 0·1034 n. gemacht.

Tabelle 3.

$BaCl_2 = 207{\cdot}94$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.
0·20794	0·001	0·0055°	5·5000	2·910	95·5%
0·41547	0·001998	0·0108	5·4054	2·860	93·0
0·62258	0·002994	0·0160	5·3440	2·828	91·4
0·83176	0·004	0·0210	5·2500	2·777	88·8
1·03804	0·004992	0·0261	5·2283	2·766	88·3
1·24390	0·005982	0·0309	5·1655	2·733	86·6
1·44935	0·00697	0·0359	5·1506	2·725	86·2
1·65440	0·00796	0·0410	5·1507	2·725	86·2
1·85903	0·00894	0·0457	5·1120	2·705	85·2
2·0794	0·01	0·0510	5·1000	2·698	84·9
4·1172	0·0198	0·0995	5·0252	2·659	82·9
6·1143	0·0294	0·1457	4·9558	2·622	81·1
8·0714	0·03881	0·1890	4·8699	2·576	78·8
9·9894	0·04804	0·2305	4·7981	2·539	76·9
11·8690	0·05708	0·2736	4·7933	2·535	76·7
14·5558	0·07	0·3331	4·7586	2·517	75·8
16·3441	0·0786	0·3707	4·7163	2·495	74·7
18·0967	0·08703	0·4085	4·6938	2·483	74·1
19·8142	0·0953	0·4464	4·6841	2·478	73·9
21·4973	0·1034	0·4792	4·6344	2·452	72·6

[1]) Arrhenius. Diese Zeitschr. **2**, 496.

Tabelle 4.

$BaCl_2 = 207{\cdot}94$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Ern.	i	Diss.	Das Mittel von Tabelle 3 und 4.	
0·20794	0·001	0·0054°	5·4000	2·857	92·8%	0·001	0·00545
0·41547	0·001998	0·0109	5·4555	2·885	94·2	0·001998	0·01085
0·62258	0·002994	0·0161	5·3774	2·845	92·2	0·002994	0·01605
0·82928	0·003988	0·0209	5·2407	2·772	88·6	0·003994	0·02095
1·03556	0·004980	0·0261	5·2409	2·772	88·6	0·004986	0·0261
1·24143	0·005970	0·0309	5·1759	2·738	86·9	0·005976	0·0309
1·44689	0·006958	0·0360	5·1739	2·737	86·8	0·006964	0·03595
1·66352	0·008	0·0412	5·1500	2·725	86·2	0·00798	0·0411
1·86813	0·008984	0·0458	5·0979	2·697	84·8	0·008962	0·04575
2·07233	0·009966	0·0507	5·0873	2·692	84·6	0·009983	0·05085
4·1588	0·02	0·1002	5·0100	2·651	82·5	0·0199	0·09985
6·15503	0·0296	0·1465	4·9493	2·619	80·9	0·0295	0·1461
8·11133	0·0390	0·1899	4·8692	2·576	78·8	0·038905	0·18945
10·02850	0·04823	0·2310	4·7895	2·534	76·7	0·048135	0·23075
11·90733	0·05726	0·2742	4·7887	2·534	76·7	0·05717	0·2739
14·5558	0·07	0·3333	4·7614	2·519	75·9	0·07	0·3332
16·3441	0·0786	0·3716	4·7277	2·501	75·0	0·0786	0·37115
18·0967	0·08703	0·4108	4·7202	2·497	74·8	0·08703	0·40965
19·8142	0·0953	0·4478	4·6988	2·486	74·3	0·0953	0·4471
21·4973	0·1034	0·4814	4·6557	2·463	73·1	0·1034	0·4803

Chlorbaryum dissociiert sich minder stark, als die Alkalichloride, und wiederum wird dies mehr bemerklich in dem Masse, als die Konzentration zunimmt. Die Dissociation ist für gegebene Lösungen grösser, als im Falle von Kaliumsulfat. Die Abnahme im Dissociationsbetrage mit zunehmender Konzentration ist nicht so gross, wie im Falle von Kaliumsulfat. Die aus dem Mittel von zwei Messungsreihen gezogenen Kurven C, D (Fig. 4) steigen daher nicht so rasch von der Abscisse auf, wie die Kurven A, B, und Kurve D nähert sich Kurve C nicht so schnell. Die Konvergenz zwischen 0·01 n. und 0·1 n. ist vielmehr im Verhältnis gering, gleichwohl zeigen beide Kurven ein sehr allmähliches Ansteigen.

Magnesiumsulfat.

Ein Molekül Magnesiumsulfat dissociiert sich in ein zweiwertiges Anion und ein zweiwertiges Kation. Dies ist eine von den Alkalichloriden, die zwei einwertige Ionen liefern, und von den eben besprochenen Salzen, bei denen ein Molekül sich in drei Ionen, ein zweiwertiges und zwei einwertige, spaltet, abweichende Ionenbildung. Eine Reihe von 18 Messungen wurden zwischen 0·001 n. und 0·1026 n. gemacht. Doppelte Messungen wurden für die drei verdünntesten Lösungen gemacht, bei denen der Versuchsfehler am grössten ist.

Tabelle 5.

$MgSO_4 = 120{\cdot}44$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Erniedr.	i	Diss.
0·12044	0·001	0·0034°	3·4000	1·800	80·0%
0·24064	0·001998	0·0067	3·3533	1·775	77·5
0·36060	0·002994	0·0099	3·3066	1·749	74·9
0·48032	0·003988	0·0129	3·2347	1·712	71·2
0·59980	0·004980	0·0160	3·2128	1·700	70·0
0·71905	0·005970	0·0190	3·1826	1·684	68·4
0·84308	0·007000	0·0221	3·1571	1·670	67·0
0·96184	0·007986	0·0249	3·1179	1·650	65·0
1·08036	0·008970	0·0278	3·0992	1·640	64·0
1·19864	0·009952	0·0305	3·0647	1·622	62·2
2·37907	0·01975	0·0589	2·9823	1·578	57·8
3·53589	0·02936	0·0845	2·8781	1·523	52·3
4·66957	0·03877	0·1060	2·7341	1·446	44·6
5·78058	0·04799	0·1266	2·6380	1·395	39·5
7·22640	0·06000	0·1538	2·5633	1·356	35·6
8·28627	0·06880	0·1734	2·5203	1·334	33·4
10·36362	0·08605	0·2104	2·4451	1·293	29·3
12·35788	0·1026	0·2394	2·3333	1·235	23·5
0·12044	0·001	0·0035	3·5000	1·852	85·2
0·24064	0·001998	0·0068	3·4034	1·800	80·0
0·36060	0·002994	0·0099	3·3066	1·749	74·9

Da Magnesiumsulfat sich in nur zwei Ionen spaltet, ist der Dissociationsbetrag wie in allen Fällen, wo Salzmoleküle diese Anzahl von Ionen liefern, $= i - 1$. Der Dissociationsbetrag von Magnesiumsulfat ist für alle verwandten Lösungen geringer, als der irgend eines der bisher herangezogenen Salze. Dieser im Vergleich zu Kaliumsulfat und Chlorbaryum geringe Dissociationsbetrag und die Thatsache, dass das Molekel nur zwei Ionen liefert, erhellt aus dem vergleichsweise raschen Ansteigen der Kurven *E*, *F* (Fig. 4), das der Thatsache Ausdruck giebt, dass die Gefrierpunktserniedrigung verhältnismässig gering ist. Der Dissociationsbetrag nimmt mit steigender Konzentration sehr rasch ab. Die Abnahme zwischen 0·001 n. und 0·01 n. beträgt ungefähr 20 %, während sie zwischen 0·01 n. und 0·1 n. nahezu 40 % beträgt. Diese sehr rasche Abnahme wird durch Kurve *F* ausgedrückt, die bei der konzentrierten Lösung der Kurve *E* sich nähert. Die Konvergenz dieser beiden Kurven fällt nicht mehr ins Auge, als bei den Kurven *A* und *B*. Dies zeigt gleichwohl nicht das gleiche Fallen der Dissociation an, da das Kaliumsulfatmolekül sich in drei Ionen spaltet, das des Magnesiumsulfats aber nur in zwei. Arrhenius[1]) hat die Gefrierpunktserniedrigung

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 496.

von sechs Magnesiumsulfatlösungen bestimmt. Eine von diesen, 0·0638 n., liegt innerhalb meiner Untersuchungsgrenzen. Die Dissociation, aus seiner Messung und aus der meinen bei dieser Verdünnung berechnet, differiert um weniger als drei Prozent. Mein Resultat für diese Verdünnung wurde durch Interpolation aus der nächst-höheren und der nächst-tieferen Konzentration erhalten.

Chlorkadmium.

Ein Molekül Chlorkadmium bildet die gleiche Zahl und Art von Ionen wie ein Chlorbaryummolekül. Es wurde dies Salz gewählt, weil andere Untersuchungen gezeigt hatten, dass die Dissociation bei ihnen gering ist, auch geringer als bei Kadmiumnitrat. Zehn Gefrierpunktsbestimmungen von Lösungen zwischen 0·001 n. und 0·0819 n. wurden gemacht, für die fünf verdünntesten Lösungen wurden die Bestimmungen verdoppelt.

Tabelle 6.

$CdCl_2 = 183{\cdot}00$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Erniedr.	i	Diss.
0·18300	0·001000	0·0050°	5·0000	2·646	82·3%
0·54720	0·002990	0·0145	4·8495	2·566	78·3
0·90773	0·004960	0·0238	4·7984	2·539	76·9
1·26466	0·006911	0·0328	4·7461	2·511	75·5
1·61802	0·008842	0·0416	4·7048	2·488	74·4
3·66000	0·02000	0·0926	4·6300	2·450	72·5
6·95400	0·03800	0·1664	4·3789	2·317	65·8
9·91860	0·05420	0·2226	4·1070	2·173	58·6
12·58680	0·06878	0·2735	3·9764	2·104	55·2
14·98810	0·0819	0·3211	3.9206	2·074	53·7
0·18300	0·001000	0·0049	4·9000	2·592	79·6
0·54720	0·002990	0·0146	4·8829	2·584	79·2
0·90773	0·004960	0·0238	4·7984	2·539	76·9
1·26466	0·006911	0·0330	4·7750	2·526	76·3
1·61802	0·008842	0·0417	4·7161	2·495	74·7

Ebenso wie Chlorbaryum dissociiert auch Chlorkadmium viel schwächer als die Alkalichloride, es dissociiert sogar beträchtlich schwächer als Chlorbaryum, eine Differenz, die bei steigender Konzentration sich einigermassen vergrössert. Der Betrag an dissociiertem Chlorkadmium verringert sich rasch mit Zunahme der Konzentration. Dies wird aus Kurve *H* (Figur 5) sichtbar, die sich Kurve *G* nähert. Bei der Betrachtung des Kadmiumnitrats wird darauf hingewiesen werden, dass Chlorkadmium viel schwächer dissociiert als Kadmiumnitrat.

Bromkadmium.

Da Brom chemisch zwischen Chlor und Jod steht, war es von Interesse, sein Verhalten in Verbindungen zu studieren, d. h. inwieweit es den Dissociationsbetrag in wässriger Lösung beeinflusse, und wünschenswert, experimentelle Daten zu gewinnen, die die relativen Dissociationsbeträge für Chloride, Bromide und Jodide wiedergeben. Für Chlorkadmium lagen solche Daten vor, und so galt die weitere Untersuchung dem Bromkadmium und Jodkadmium. Das zweiwertige Kation *Cd* ist allen drei Salzen gemeinsam, während die Anionen in allen drei Fällen verschieden sind. Der wahrscheinliche Schluss daraus ist, dass, wo bei gleicher Verdünnung Differenzen im Dissociationsbetrage auftreten, diese auf die verschiedenen Anionen zurückzuführen seien. Es wurden von 14 Bromkadmiumlösungen in Verdünnung bei 0·001252 n. bis 0·1136 n. Gefrierpunktsmessungen vorgenommen, davon die ersten fünf doppelt.

Tabelle 7.

$CdBr_2 = 272{\cdot}00$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molek.-Erniedr.	i	Diss.
0·34057	0·001252	0·0065°	5·1917	2·747	87·3%
0·88277	0·003245	0·0164	5·0539	2·674	83·7
1·42063	0·005223	0·0246	4·7099	2·492	74·6
1·95419	0·007185	0·0332	4·6207	2·445	72·2
2·48348	0·009130	0·0421	4·6112	2·440	72·0
3·40575	0·01252	0·0562	4·4888	2·374	68·7
9·87668	0·03631	0·1393	3·8364	2·030	51·5
17·02875	0·06261	0·2166	3·4595	1·830	41·5
19·58307	0·07200	0·2438	3·3861	1·792	39·6
22·00967	0·08092	0·2689	3·3233	1·758	37·9
24·31494	0·08939	0·2938	3·2867	1·739	36·9
26·50495	0·09744	0·3201	3·2851	1·738	36·9
28·58546	0·10509	0·3349	3·1868	1·686	34·3
30·56194	0·11236	0·3564	3·1719	1·678	33·9
0·34057	0·001252	0·0067	5·3514	2·831	91·5
0·88277	0·003245	0·0163	5·0231	2·657	82·8
1·42063	0·005223	0·0249	4·7674	2·522	76·1
1·95419	0·007185	0·0331	4·6068	2·441	72·0
2·48348	0·009130	0·0418	4·5783	2·422	71·1

Bromkadmium dissociiert sich ersichtlich fast gleichstark wie Chlorkadmium, soweit die verdünntesten Lösungen in Betracht kommen. Mit steigender Konzentration zeigt sich eine sehr ausgesprochene Differenz, insofern das Bromid in der Dissociation weit zurückbleibt. Bei 0·01 n. beträgt diese Differenz nur wenige Prozente, während sie bei 0·08 n.

auf 15 % anwächst. Diese Abnahme der Dissociation mit zunehmender Konzentration zeigt das Bromid so ausgesprochen, dass die Kurve *J* die Kurve *I* (Fig. 5) geradezu schneidet. Das Sinken der Dissociation mit steigender Konzentration ist anfangs ein verhältnismässig langsames, dann beschleunigt es sich und schliesslich wird es wieder langsamer, wie sich aus der Theorie der Lösungsdissociation vorhersehen liess, der zufolge eine totale Dissociation nur bei unendlicher Verdünnung, anderseits das Ausbleiben der Ionenbildung nur bei unendlicher Konzentration eintreten kann. Eine leichte Unregelmässigkeit weist Kurve *J* bei den Konzentrationen 0·089 — 0·097 n. auf. Dies erhellt aus der Tabelle, wo gleichlautende Dissociationswerte auftreten. Hier liegt nur ein geringer Versuchsfehler in der Gefrierpunktserniedrigung vor, der sich im Verhältnisse vergrössert, da bei diesen Konzentrationen die Dissociation des Bromids gering ist.

Jodkadmium.

Dieses Salz wurde geprüft zum Vergleich seiner Dissociationsbeträge mit den entsprechenden des Chlorids und Bromids. Von 16 Lösungen von 0·001053 — 0·1001 n. wurde der Gefrierpunkt bestimmt, von den fünf verdünntesten doppelt.

Tabelle 8. $CdJ_2 = 365{\cdot}81$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm in Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Diss.
0·38520	0·001053	0·0048°	4·5584	2·412	70·6 %
0·76886	0·002102	0·0094	4·4719	2·366	68·3
1·53311	0·004191	0·0179	4·2710	2·260	63·0
2·29125	0·006263	0·0252	4·0236	2·129	56·4
3·04332	0·008319	0·0326	3·9187	2·073	53·6
3·85200	0·01053	0·0404	3·8367	2·030	51·5
7·54992	0·02064	0·0725	3·5126	1·858	42·9
11·09993	0·03034	0·0927	3·0554	1·616	30·8
14·50794	0·03966	0·1175	2·9627	1·568	28·4
17·77962	0·0486	0·1313	2·7016	1·429	21·4
23·11200	0·06318	0·1599	2·5309	1·339	16·9
26·03952	0·07118	0·1766	2·4810	1·313	15·6
28·84994	0·07887	0·1913	2·4255	1·283	14·1
31·54795	0·08624	0·2046	2·3724	1·255	12·7
34·13803	0·09332	0·2164	2·3189	1·227	11·3
36·62451	0·1001	0·2286	2·2837	1·208	10·4
0·38520	0·001053	0·0048	4·5584	2·412	70·6
0·76886	0·002102	0·0093	4·4244	2·341	67·0
1·53311	0·004191	0·0182	4·3426	2·298	64·9
2·29125	0·006263	0·0251	4·0077	2·120	56·0
3·04332	0·008319	0·0329	3·9548	2·092	54·6

Jodkadmium dissociiert sich unter gleichen Umständen schwächer als Bromkadmium und sehr viel schwächer als Chlorkadmium. Die Dissociationsergebnisse aus Lösungen nach dieser Methode weisen also dem Bromkadmium eine mittlere Stellung zwischen dem Chlorid und dem Jodid zu. Das gleiche Verhältnis ist von Grotrian und Wershoven[1]) aus Leitfähigkeits-Untersuchungen festgestellt worden. Die Dissociation des Jodids ist für die verdünntesten untersuchten Lösungen viel schwächer als die des Bromids, und diese Differenz nimmt mit der Konzentration rasch zu. Der Wechsel in der Geschwindigkeit des Sinkens der Dissociation bei steigender Konzentration wird beim Jodid viel deutlicher als beim Bromid. Für die verdünntesten Lösungen ist dieser Wechsel ein verhältnismässig langsamer, wie Kurve K (Fig. 5) zeigt, dann aber beschleunigt er sich sehr rasch mit zunehmender Konzentration (Kurve L, Fig. 5) und nimmt schliesslich mit zunehmender Konzentration ab. So biegt die Kurve L von der Abscisse nach 0·01053 n. sehr rasch ab, geht aber bei den Konzentrationen über 0·06 n. hinaus fast gerade aus. Die gleiche Thatsache wird in Tabelle **8**, 6. deutlich sichtbar. Die Versuchsfehler im letzten Stück von Kurve L verstärken sich ebenfalls, da die Dissociation für diese Konzentrationen gering und die Gefrierpunktserniedrigung verhältnismässig klein ist.

Die Gefrierpunktserniedrigung für Jodkadmium ist von vier Lösungen desselben durch Arrhenius[2]) bestimmt worden. Er fand bei 0·0544 n. ungefähr die gleiche Dissociation, wie ich bei 0·03966 n.

Kadmiumnitrat.

Kadmiumnitrat wurde geprüft, um es mit dem Chlorid vergleichen zu können. Acht Messungen von 0·001 bis 0·0488 normal wurden vorgenommen, doppelte solche bei den drei verdünntesten Lösungen.

Tabelle 9. $Cd(NO_3)_2 = 236{\cdot}16$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Diss.
0·23616	0·001000	0·0054°	5·4000	2·857	92·8%
0·70376	0·002980	0·0159	5·3356	2·823	91·1
1·16201	0·004920	0·0261	5·3049	2·807	90·3
1·62951	0·006900	0·0362	5·2464	2·775	88·7
2·06924	0·00876	0·0457	5·2169	2·760	88·0
4·72320	0·02000	0·1035	5·1750	2·738	86·9
8·50176	0·03600	0·1852	5·1444	2·722	86·1
11·52461	0·0488	0·2508	5·1393	2·719	85·9
0·23616	0·001000	0·0055	5·5000	2·910	95·5
0·70376	0·002980	0·0160	5·3691	2·841	92·0
1·18080	0·005000	0·0264	5·2800	2·794	89·7

[1]) Wershoven, Diese Zeitschr. **5**, 481. [2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 496.

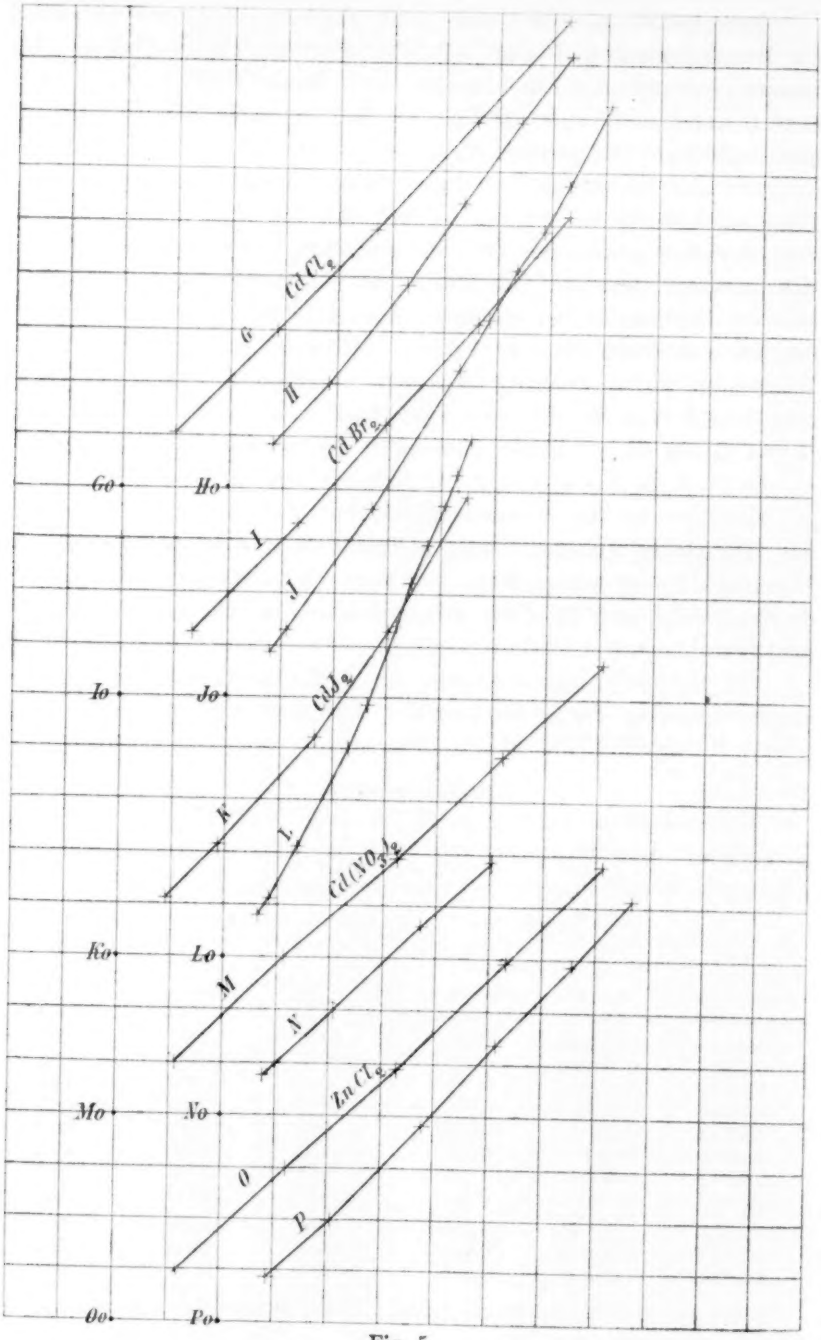

$CdCl_2$
G
H
$CdBr_2$
Go
Ho
I
J
Io
Jo
CdI_2
K
L
$Cd(NO_3)_2$
Ko
Lo
M
N
$ZnCl_2$
Mo
No
O
P
Oo
Po

Fig. 5.

Der Betrag der Dissociation ist bei Kadmiumnitrat sehr viel geringer als bei Chlorkadmium, wie sich aus Vergleich von Tabelle 9 mit Tabelle 6 oder von den Kurven *M*, *N* (Fig. 5) mit den Kurven *G*, *H* (Fig. 5) ergiebt. In der That dissociiert sich das Kadmiumnitrat nur ein wenig schwächer als die Alkalichloride.

Chlorzink.

Chlorzink wurde geprüft, um es einerseits mit Chlorbaryum, anderseits mit Chlorkadmium zu vergleichen. Zehn Lösungen davon mit einem Gehalt von 0·001 bis 0·0819 normal wurden hergestellt und ihr Gefrierpunkt bestimmt, der der drei verdünntesten doppelt.

Tabelle 10.

$ZnCl_2 = 136{\cdot}28$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gramm im Liter	Normal	Erniedrigung	Gramm-Molekel-Erniedrigung	i	Diss.
0·13628	0·001000	0·0054°	5·4000	2·857	92·8%
0·40748	0·002990	0·0161	5·3846	2·849	92·4
0·67597	0·004960	0·0261	5·2621	2·784	89·2
0·94177	0·006911	0·0361	5·2236	2·764	88·2
1·20492	0·008841	0·0458	5·1804	2·741	87·0
2·72560	0·02000	0·1035	5·1750	2·738	86·9
5·17864	0·03800	0·1910	5·0263	2·659	82·9
7·38638	0·05420	0·2602	4·8007	2·540	77·0
9·37334	0·06878	0·3283	4·7732	2·525	76·2
11·16161	0·08190	0·3854	4·7057	2·489	74·4
0·13628	0·001000	0·0056	5·6000	2·963	98·1
0·40748	0·002990	0·0161	5·3846	2·849	92·4
0·67597	0·004960	0·0262	5·2823	2·793	89·6

Aus einem Vergleiche von Tabelle 10 mit Tabelle 6 wird deutlich, dass Chlorkadmium auch viel schwächer dissociiert als Chlorzink. Dies zeigt sich gleichfalls in den Verhältnissen zwischen den Kurven *G*, *H* (Fig. 5) und den Kurven *O*, *P* (Fig. 5). Chlorzink dissociiert praktisch in gleicher Weise wie Chlorbaryum.

Vergleich mit den Leitfähigkeitsresultaten.

Die Leitfähigkeitsmethode ist mit Recht als die genaueste für die Messung des Dissociationsgrades von Salzen bezeichnet worden. Sie ist dies besonders dann, wenn sie von einem so sorgfältigen Experimentator wie F. Kohlrausch gehandhabt wird. Um die Übereinstimmung und die Differenz zwischen den Ergebnissen aus der Leitfähigkeit und den meinen aus der Gefrierpunktserniedrigung deutlich an die Hand zu

geben, stelle ich zwei Reihen Werte tabellarisch zusammen, die nach beiden genannten Methoden für die drei typischen Salze: Kaliumsulfat, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat gefunden wurden. Eine vollständige Übereinstimmung zwischen den beiderseitigen Werten war nicht zu erwarten, da Kohlrausch bei 18° arbeitete, während meine Resultate bei 0° erlangt wurden. Bei meiner Untersuchung gelangten g-Molekelnormale Lösungen zur Verwendung, da Moleküle den Gefrierpunkt um den gleichen Betrag erniedrigen, welches auch das Äquivalent der konstituierenden Säure oder Base sein mag. Kohlrausch verwandte g-Äquivalent-normale Lösungen, weil die Leitfähigkeit direkt durch die Äquivalenz der Konstituenten der Moleküle bestimmt wird. Es müssen gleiche Lösungskonzentrationen verglichen werden. Die in der untenstehenden Tabelle gegebenen Konzentrationen sind die in Kohlrauschs Untersuchungen zur Anwendung gelangten, die Daten für die entsprechenden Konzentrationen, die meine Methode illustrieren, sind aus meinen nächst höheren und nächst tieferen Werten durch Interpolation gewonnen worden. Der höchste von Kohlrausch gefundene Wert ist als $\mu\infty$ angesetzt worden. Dies ist nicht ganz exakt für Kaliumsulfat, wo die Grenze bei 1275 für 0·00001 normal nicht ganz erreicht wird. Da aber zum Zweck eines allgemeinen Vergleichs die äusserste Genauigkeit, wie sie durch Kurveninterpolation geboten wird, nicht erforderlich ist, sind als $\mu\infty$ die Werte 1280 für Kaliumsulfat, 1144 für Chlorbaryum, 1056 für Magnesiumsulfat benutzt worden.

Tabelle 11 giebt einen direkten Vergleich zwischen der Dissociation, wie sie einerseits nach der Leitfähigkeitsmethode, anderseits nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode gefunden wurde. Spalte 1. giebt die Konzentration der verwandten Lösungen in g-Äquivalent-normal, wie sie Kohlrausch anwandte, 2. die aus Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen berechnete Dissociation, diss. $= \frac{\mu}{\mu\infty}$, 3. die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Dissociation $= i - 1$, wenn das Molekül in zwei Ionen, und $\frac{i-1}{2}$, wenn es in drei Ionen zerfällt.

Tabelle 11.

	1.	2.	3.
Substanz	Gramm-Äquiv.-normal	Kohlrauschs Resultate	Meine Resultate
K_2SO_4	0·002	92·2%	94·1%
K_2SO_4	0·006	88·3	90·8
K_2SO_4	0·01	85·8	88·2

	1.	2.	3.
Substanz	Gramm-Äquiv.-normal	Kohlrauschs Resultate	Meine Resultate
K_2SO_4	0·03	78·7%	82·0%
K_2SO_4	0·05	74·9	79·1
K_2SO_4	0·1	70·1	72·0
$BaCl_2$	0·002	93·9	94·1
$BaCl_2$	0·006	90·1	91·8
$BaCl_2$	0·01	87·9	88·4
$BaCl_2$	0·03	82·1	83·7
$BaCl_2$	0·05	79·0	81·8
$BaCl_2$	0·1	75·3	76·8
$MgSO_4$	0·002	83·4	80·0
$MgSO_4$	0·006	73·2	74·9
$MgSO_4$	0·01	67·7	70·0
$MgSO_4$	0·03	55·6	60·0
$MgSO_4$	0·05	50·4	54·8
$MgSO_4$	0·1	44·9	38·9

Die Übereinstimmung meiner Resultate mit den aus Leitfähigkeit berechneten ist eine sehr befriedigende für Kaliumsulfat und Chlorbaryum in allen Lösungen und für die stark verdünnten Lösungen von Magnesiumsulfat. Der Dissociationsbetrag aus der Gefrierpunktserniedrigung ist für diese Salze ein wenig grösser als der aus der Leitfähigkeit. Dies war nicht der Fall bei den vorbetrachteten drei Alkalichloriden. Die Gefrierpunktserniedrigung der stärker konzentrierten Lösungen von Magnesiumsulfat ist immerhin geringer, als sie sich nach den Leitfähigkeitsresultaten erwarten liess. Diese Differenz, die bei 0·1 normal in der obigen Tabelle sichtbar zu werden beginnt, vergrössert sich mit wachsender Konzentration. Auf diese Thatsache wurde von Arrhenius[1]) in seiner Untersuchung „Über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen" hingewiesen. „Die Untersuchungen von Hittorf[2]) über die Wanderung der Ionen dieser Salze (die Sulfate und Jodkadmium) machen es wahrscheinlich, dass ihre konzentrierten Lösungen eine Anzahl von Doppelmolekülen enthalten, welche bei der Verdünnung teilweise gespalten werden."

Bei höheren Konzentrationen wird nämlich durch die Anwesenheit der Doppelmolekel die Gefrierpunktserniedrigung kleiner als die Berechnung ergiebt."

Van't Hoff und Reicher[3]) wandten die Leitfähigkeitsmethode auf eine Anzahl Salze an, die eine von der aus der Leitfähigkeit be-

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 497.
[2]) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 547 und **551**,
[3]) Van't Hoff und Reicher, Diese Zeitschr. **3**, 198.

rechneten verschiedene Gefrierpunktserniedrigung ergaben. Unter diesen befand sich Magnesiumsulfat. Die für dieses Salz gefundene Leitfähigkeit war im wesentlichen dieselbe, die früher von Kohlrausch erhalten worden war. Daraus schliessen die Experimentatoren „vielleicht, dass beim Magnesiumsulfat auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch einige Doppelmoleküle bestehen, wie dies bei anderen Sulfaten der Fall ist."

Die Methode, die Dissociation von Salzen aus der Beeinflussung der Löslichkeit des einen Salzes durch das andere zu bestimmen, ist sehr sorgfältig durch Noyes[1]) in Anwendung gebracht, neuerdings indes von Arrhenius[2]) sehr nachdrücklich beanstandet worden. Diese Methode ergiebt bei stärkerer Konzentration für die Alkalichloride schwächere Dissociation als die Leitfähigkeitsmethode und somit auch als die auf diesen Seiten beschriebene. In der That ist die Dissociation der nach der Löslichkeitsmethode untersuchten Salze geringer gefunden worden als die nach den beiden anderen Methoden bestimmte, und diese Differenz vergrössert sich stark mit der Konzentration. Angesichts seiner Resultate gelangte Noyes zu dem Schlusse, dass die Leitfähigkeitsmethode zur Messung der Dissociation nur anwendbar ist, wenn die Anzahl der Ionen in der Lösung einen gewissen Betrag nicht übersteigt. Die nach der Leitfähigkeitsmethode bei stärkerer Konzentration gefundene stärkere Dissociation führt er auf das zur Leitfähigkeit beisteuernde dissociierte Wasser zurück.

Arrhenius[2]) hat gewisse schwer lösliche Silbersalze organischer Säuren und Kaliumchlorat geprüft und ihre Löslichkeit bei Gegenwart von verschiedenen Mengen löslicherer Salze festgestellt. Aus seinen Ergebnissen schliesst er, dass „der Dissociationsgrad für eine beliebige Konzentration höchst verschieden ausfällt, je nach der Löslichkeit des Silbersalzes der benutzten fetten Säure." Ebenso findet er, dass das Gesetz der Massenwirkung auf die stark dissociierten Elektrolyten keine Anwendung findet.

Arrhenius weist ferner darauf hin, dass Noyes' Annahme einer so grossen Menge dissociierten Wassers, dass die Nichtübereinstimmung seiner eigenen und der Kohlrauschschen Resultate darauf zurückzuführen sein könnte, in direktem Widerspruche mit Hittorfs und Le Blancs Beobachtungen steht.

Ich für mein Teil vermag nicht einzusehen, wie Herr Noyes die Möglichkeit der Bildung von chlorsauren Salzmolekülen, oder sogenann-

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 603. [2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 391.

ten Doppelchloriden in seinen Lösungen ausschliessen, ferner die des Einflusses jedes mitanwesenden Salzes auf die Dissociation des anderen ausser Rechnung lassen konnte.

Auf Grund dieser Erwägungen werden wir zu dem Schlusse geführt, dass die Leitfähigkeitsmethode wahrscheinlich ein fast ganz zuverlässiges Mass des Dissociationsbetrages von Salzlösungen bietet und der Löslichkeitsmethode weit vorzuziehen ist.

Schliesslich hat sich dann ergeben, dass die auf die Gefrierpunktserniedrigung in wässrigen Salzlösungen basierte Methode in der in der vorliegenden Untersuchung adoptierten Gestalt und Ausführung ein sehr einfaches, bequemes und zuverlässiges Mittel zur Messung der Dissociation wässriger Salzlösungen darstellt. Die Resultate stimmen im grossen und ganzen mit den nach der Leitfähigkeitsmethode erzielten überein. Es kommen gewisse merkliche Ausnahmen davon vor, wie bei dem Magnesiumsulfat, sie erklären sich aber ganz und gar zufriedenstellend. Die so erlangten Resultate enthalten nichts, was gegen die Theorie der Lösungsdissociation spräche, oder sich zu ihren Ungunsten interpretieren liesse, sie bestätigen sie vielmehr aufs beste, wofern sie der Bestätigung überhaupt noch bedarf.

In allernächster Zeit soll diese Methode auf Verbindungen, die besonderes Interesse bieten, Anwendung finden. Eine Reihe Säuren, Salz-, Schwefel-, Phosphorsäure etc., die gewisse Eigentümlichkeiten in ihrer Leitfähigkeit gezeigt haben, sollen auf diese Weise untersucht werden. Später hoffe ich einige organische Körper in diesem Sinne zu prüfen und dabei die Konstante für Wasser neu bestimmen zu können.

Wiederholt spreche ich Herrn Prof. Ostwald aufrichtigen Dank aus für das unermüdliche Interesse und die wertvollen Hinweise, mit denen er meinen Arbeiten von Anfang bis Ende entgegen gekommen ist.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium, März 1893.

Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers.

Von

Heinr. Brandenburg.

(Mit 5 Textfiguren.)

Durch Herrn Professor Ostwald wurde ich auf die eigentümliche Erscheinung aufmerksam gemacht, dass ein geringer Zusatz einer Jodkaliumlösung die elektromotorische Kraft eines Elementes, welches nach dem Typus $Zn \mid H_2SO_4 \mid Hg$ aufgebaut ist, verändert. Bringt man nämlich in die Schwefelsäure eines solchen Elementes nur einige Tropfen einer Jodkaliumlösung, so bemerkt man sogleich einen bedeutenden Abfall der Potentialdifferenz. Während der Spannungswert vorher nur 1·4 Volt betrug, sank er durch diesen Zusatz auf 0·8 bis 1.0 Volt. Schon durch rohe Versuche an ziemlich unempfindlichen Messapparaten kann man diesen Abfall des Spannungswertes hinreichend kenntlich machen. Etwas anders gestaltet sich diese Erscheinung, wenn man an Stelle des Jodkaliums einige Tropfen einer Bromkaliumlösung nimmt, es ist dann der Abfall der Spannung nicht so gross als wie bei Jodkalium, wenn man beide in derselben Konzentration zugesetzt hatte. Ja, auch auf das Chlorkalium erstreckte sich diese Erscheinung, indem auch dieses im stande war, die elektromotorische Kraft des Elementes $Zn \mid H_2SO_4 \mid Hg$ zum Sinken zu bringen. Aber nicht allein auf die Haloidsalze blieb diese Wirkung beschränkt, sondern auch andere Körper zeigten sich in diesem Sinne wirkend. Nimmt man nämlich statt des Jodkaliums eine mässig konzentrierte Kaliumsulfidlösung und setzt diese der Schwefelsäure zu, so verschwindet die Potentialdifferenz 1·4 V. fast ganz oder zeigt nur einige Zehntel Volt. An die Haloidsalze und das Kaliumsulfid reihen sich nun noch andere, wie Cyankalium, Ferrocyankalium, und auch einige organische Verbindungen wie Thioessigsäure bezw. ihr Kaliumsalz, thioglykolsaures Kalium, und mehrere andere.

Nahm man für den ersten Versuch eine Zehntel-Normal-Jodkaliumlösung und setzte von dieser beispielsweise 10 ccm der Schwefelsäure zu,

so bekam man eine Depression des Spannungswertes um 0·6 Volt, indem die Potentialdifferenz von ihrem normalen Werte 1·4 Volt auf den abnormen Wert 0·8 Volt sank. Wurde aber zu der Schwefelsäure eines gleichen Elementes ein Zusatz von 10 ccm einer $^1/_{50}$-normal Jodkaliumlösung gemacht, so trat diese abnorme Potentialdifferenz nicht so sehr in Erscheinung, indem jetzt die Spannung nur um 0·4 Volt fiel. Verwendete man bei einem dritten Elemente eine noch verdünntere Lösung von Jodkalium, so war die Depression des Potentialwertes jetzt noch eine geringere; sie betrug jetzt nur noch 0·25 Volt. Aus diesen drei Versuchen folgt also zur Genüge, dass die Konzentration des angewandten Zusatzes von wesentlichem Einfluss auf die Stärke dieses Phänomens ist.

Eine Bedingung für diese Erscheinung ist, dass der Zusatz der Jodkalium- bez. Kaliumsulfidlösung an der Quecksilberelektrode geschieht, da einige Tropfen zur Schwefelsäure des Zinks zugesetzt die Potentialdifferenz nicht wesentlich verändern. Man stellt deswegen zur Anstellung dieses Versuches die beiden Elektroden Zink und Quecksilber in gesonderte Gefässe, so dass der erwähnte Zusatz nur an der Quecksilberelektrode in Wirkung treten kann.

Die vorliegende Arbeit ist der Erforschung dieser abnormen elektromotorischen Kraft gewidmet. Es galt festzustellen, wie sich diese Erscheinungen mit variierten Versuchsanordnungen ändern, welche Substanzen hauptsächlich diese abnormen Potentialwerte hervorrufen, und ob sich eine genaue Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration der zugesetzten Lösung oder der Schwefelsäure erkennen liess.

In dem folgenden Abschnitte der vorliegenden Abhandlung ist die Anordnung der Versuche, die Messmethode zur Bestimmung der Potentialdifferenz und die dazu erforderlichen Apparate angegeben worden.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah nach der bekannten Kompensationsmethode von Poggendorff.

In nebenstehender Figur herrsche an den Klemmen $a\,b$ eine Klemmspannung ε Volt. Ist nun die elektromotorische Kraft des „Arbeitselementes“ A grösser als die des zu untersuchenden Elementes X, also $E > E_x$, so wird durch Schieben des Kontaktes c auf dem Brückendrahte $a\,b$ schliesslich eine Stelle erreicht werden, wo der Anschlag im

Galvanometer Null wird. Es gilt dann die Beziehung:

$$E : E_x = ac : cb$$

vorausgesetzt, dass die Stromstärke konstant bleibt.

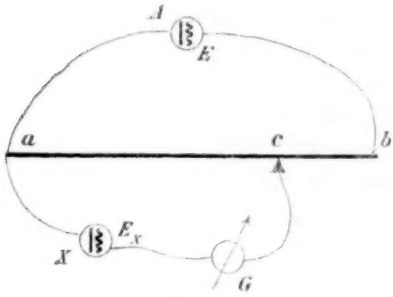


Fig. 1.

An Stelle des Brückendrahtes ab kann man zweckmässig einen sogenannten Dekadenrheostaten von 1000 Ohm anwenden, dessen Widerstand sich aus $9 \times 100 + 10 \times 10$ Ohm zusammensetzt. Schaltet man z. B. einen Widerstand von 10 Ohm ein und bekommt dann keinen Ausschlag im Galvanometer, so ist $E_x = \frac{E}{100}$.

Das konstante Arbeitselement ist entweder ein Leclanché, dessen Spannung 1·26 Volt, bei nicht zu konzentrierter NH_4Cl Lösung, nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist, oder, wie im vorliegenden Fall, wo man sich die Umrechnungen von 1·26 Volt auf 1 Volt ersparen wollte, ein Kalomelelement. Die Konzentration seiner Zinkchloridlösung wurde so genommen, dass die Potentialdifferenz ungefähr 1 Volt betrug. Durch einen beigegebenen Hilfswiderstand R_1 (Figur 2) oder durch Verstellen des Zn-Stabes wurde es nun so lange variiert, bis es gegen ein norm. 1-Volt-Element kompensiert, eine Klemmspannung von 1 Volt besass. Die Anordnung ist für diesen Zweck eine solche, wie Fig. 2 sie kennzeichnet.

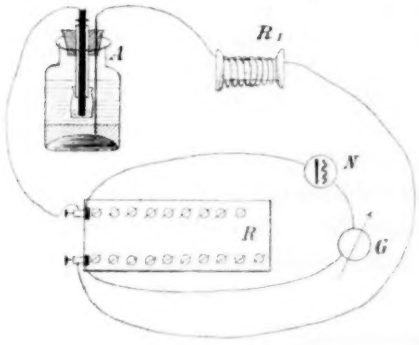


Fig. 2.

Es stellt R den Dekadenwiderstand vor und N das 1-Volt-Normalelement. Wenn das Element A genau auf 1 Volt eingestellt ist, muss es bei Gegenschaltung gegen N und völliger Ausschaltung des Dekadenwiderstandes R keinen Ausschlag im Galvanometer hervorrufen.

Da der Zinkstab des Arbeitselementes A amalgamiert ist, so kann es sich wohl ereignen, dass etwas Zinkamalgam in das untere Quecksilber fällt, wodurch die Potentialdifferenz momentan sinkt. Diesem

Übelstande beugt man durch Umhüllen des Stabes an seinem unteren Ende mit einem Leinwandsäckchen vor, welches man mit Schellack festkittet. Der Zinkstab ist zum Zweck einer bequemen Senkung durch ein Glasrohr geführt und trägt an seinem oberen Ende einen Gummiring, der ihn festklemmt. Waren höhere Spannungen als 1 Volt zu messen, so schaltete man in den Kreis des Elementes X (Fig. 1) noch eine Batterie von konstanten 1-Volt-Elementen und zwar Arbeitselement und 1-Volt-Batterie hintereinander. Solche 1-Volt-Elemente vom Typus *Hg* Kalomel $ZnCl_2$ (1·409) | amalg. *Zn* waren im hiesigen Institute vor drei Jahren nach Prof. Ostwalds Verfahren[1]) hergestellt worden und zeigten jetzt noch kaum Schwankungen von 0·001 Volt. Eine solche Konstanz ist leicht zu erreichen, wenn man für luftdichten Verschluss der Elemente sorgt.

Die Messungen geschahen an einem Lippmannschen Kapillarelektrometer und zwar zu Anfang an einem solchen von einfacher und bequemer Form, wie Prof. Ostwald sie angiebt[2]). Da die Einstellung des Quecksilbers bei diesem Instrument aber immer einige Zeit beansprucht, auch leicht eine Einschnürung des Quecksilberfadens an der Ansatzstelle der Kapillare eintritt, so wurde für die späteren Messungen eine von demselben angegebene Form des Elektrometers gebraucht, welche neben ihrer Handlichkeit auch sonstige nennenswerte Vorteile besitzt (Fig. 3).

Die Einstellungen erfolgten hierbei sehr schnell, fast plötzlich, auch ist eine Einschnürung bei *b* nur bei schlecht angesetzter Kapillare zu befürchten. Durch ein Mikroskop, in dessen Okular eine Teilung angebracht wird, beobachtet man bei *a* die Bewegung des Meniskus. Bei Anwendung einer Schwefelsäure von richtiger Konzentration und nach sorgfältiger Reinigung der Kapillare kann man leicht eine Empfindlichkeit von 5 — 8 Skalenteilen für 0·01 Volt erreichen, so dass man bequem 0·001 Volt schätzen kann. Nur dann kann man aber auf eine stetige und nicht ruckweise Bewegung des Meniskus rechnen, wenn man vorzüglich gereinigtes Quecksilber zum Füllen der Kapillare benutzt. Mit Quecksilber, welches man nach der später beschriebenen Methode reinigte, erzielte man immer gute Resultate.

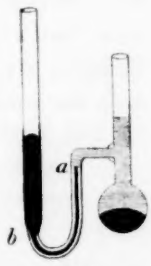


Fig. 3.

Um das Elektrometer mit dem Mikroskop in eine handliche Form zu bringen, ordnete ich beide so an, wie die Figur 4 sie zeigt. Das Elek-

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 406. 1887.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 406.

trometer E wird durch die Schraube S in ein Hartgummistück K eingeklemmt, wodurch ein Heben oder Senken des Elektrometers möglich wird. Eine horizontale Verschiebung parallel zum Okular besorgt der Träger T. Durch Verschieben der Hülse H kann man das Elektrometer in jede beliebige Entfernung zum Okular bringen. Das Mikroskop montiert man dann, wie die Figur es zeigt, auf ein Brett. Durch einen Spiegel B oder eine Lampe geschieht die Beleuchtung des Meniskus. Ein Mikroskop gewöhnlichster Art mit 20—40 Vergrösserung erfüllt hier völlig seinen Zweck. Von den Klemmen k_1 und k_2 führen Pt-Drähte zum Elektrometer; gleichzeitig dienen dieselben auch zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte. Der Platindraht, welcher zur Schwefelsäure führt, ist, soweit er in dieselbe hineinragt, von einem Glasröhrchen umkleidet.

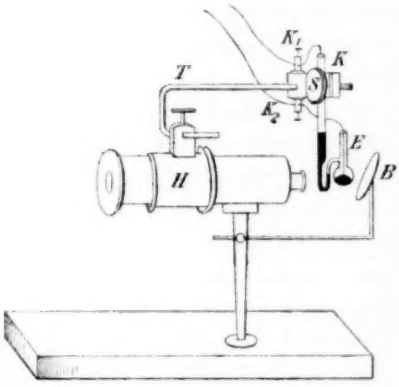


Fig. 4.

Besondere Sorgfalt wurde, wie bereits erwähnt, auf die Reinigung des Quecksilbers gelegt, da es als Elektrodenmetall in Anwendung kam. Zuerst wurde es zur Befreiung von gröberen fremden Bestandteilen in einer starken Flasche mit verdünnter Schwefelsäure, dem einige Stückchen festen Kaliumbichromates zugesetzt wurden, geschüttelt. Durch Einleiten von Wasser in die Flasche spülte das Quecksilber dann sich nach mehrmaligem Umschütteln rein. Nun wurde es durch einen Trichter mit kapillarer Spitze filtriert, wodurch Feuchtigkeit und etwa ungelöste Kalichromatstückchen zurückgehalten wurden. Zum Schlusse liess man es wiederum mehrmals aus einem Kapillartrichter in ein mit verdünnter Salpetersäure gefülltes 1 m langes Rohr rieseln, wo es sich dann von den letzten Spuren anderer Metalle reinigte, und dieses Rohr aus einem aufwärts gebogenen Schenkel mit kapillarer Öffnung verliess. Es wurde in eine Flasche aufgefangen, die wie alle anderen zur Verwendung kommenden Gläser sorgfältig gereinigt und durch Einströmenlassen von Wasserdampf sowie darauf folgendem Ausblasen getrocknet wurde. Auf solche Art gereinigte Gläser hielten das Quecksilber monatelang von jedem Anflug der Oberfläche frei, während sorgfältig gereinigtes Quecksilber in Flaschen, die mit Alkohol und Äther ausgetroknet waren, schon nach wenigen Stunden seine spiegelnde Oberfläche verlor.

Ehe eine Serie von Untersuchungen angestellt wurde, überzeugte man sich zuerst von dem konstanten Wert des Arbeitselementes, und stellte die Empfindlichkeit des Elektrometers fest. Das Letztere besorgte man dadurch, dass man am Dekadenwiderstand einen Widerstand von 10 Ohm einschaltete und den Ausschlag für die so gebildete Spannung von 0·01 Volt beobachtete. Hat man sich auf solche Weise von der Konstanz seines Arbeitselementes und der Empfindlichkeit unterrichtet, so kann man zur eigentlichen Messung schreiten. Auch hier sorgt man stets dafür, dass der Quecksilberfaden immer nur mit dem negativen Pol des Elementes verbunden wird. Man schaltet zum Zwecke der Messung das Versuchselement X gegen das Arbeitselement; erreicht man alsdann noch nicht die Ruhelage des Meniskus, sondern derselbe wandert noch nach unten, d. h. seine Oberflächenspannung wächst noch, so ist $E_x > E > 1$ Volt. Dies erfordert die Hinzuschaltung eines zweiten 1-Volt-Elementes, indem man A und das 1-Volt-Element hintereinander, beide aber gegen X schaltet. Liegt E_x zwischen 1 und 2 Volt so wird durch Stöpselung am Dekadenrheostaten ein Widerstand gefunden werden, bei dem der Meniskus in seiner Ruhelage verharrt; der Widerstand giebt dann direkt den gewünschten Wert E_x. Da die 1-Volt-Batterie drei einzelne Elemente besitzt, so kann man bis 4 Volt, messen.

Für die Behandlung des Elektrometers dienen noch folgende Winke. Man hüte sich besonders davor, den Strom zu lange durch das Elektrometer gehen zu lassen, da sich der Hg-Faden leicht polarisiert, und die auftretenden Gasblasen das Quecksilber träge machen. Sollte aber einmal dennoch das Elektrometer mit zu starken Strömen oder zu lange Zeit beansprucht worden sein, so genügt das Übertretenlassen des Quecksilberfadens in seinem obersten Teile zu dem anderen Quecksilber, um es wieder beweglich zu machen. Im übrigen genügt ein ganz kurzer Stromschluss durch einen Drücker, um die Einstellung des Meniskus zu beobachten, da man ja mit Nullmethode arbeitet. Sollte der Faden sich träge fort-

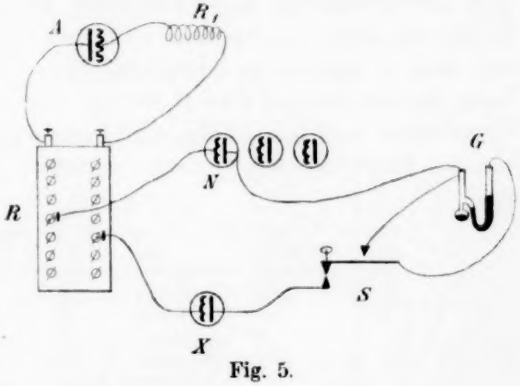


Fig. 5.

bewegen, so ist es ganz zweckmässig, durch leises Anklopfen seine Bewegung zu verstärken.

Die umstehende Skizze (Fig. 5) giebt das Schaltungsschema an, wie es für die Messungen in Betracht kommt. Für den vorliegenden Fall ist angenommen, dass $E_x > 1$ Volt ist.

Der Schlüssel S dient dazu, um das Elektrometer nach Ausführung der Messung in sich zu schliessen, damit es sich entladen kann.

Messungen.

Das Element Zn | Schwefelsäure $^n/_{10}$ | Hg giebt, wie bereits erwähnt, eine elektromotorische Kraft von 1·43 Volt. Ersetzte man aber die Hälfte des Schwefelsäurevolumens durch $^n/_{10}$ Jodkaliumlösung, so fiel der Wert auf 0·841 Volt. Die Depression der Potentialdifferenz hatte also einen Wert von 0·6 Volt. Nahm man nun aber statt $^1/_2$ Vol. $SO_4H_2 + {}^1/_2$ Vol. JK ein Mischungsverhältnis 1 : 2, so fiel der Wert nur bis 0·880; die Depression war also in diesem Fall kleiner, indem sie nur 0·56 Volt betrug. Ging man mit der Verdünnung der Jodkaliumlösung nun noch weiter, so wurde auch die Verminderung der Spannung immer geringer. Aus diesen rohen Messungen sieht man schon zur Genüge, dass der Gehalt der Schwefelsäure an Jodkalium von wesentlichem Einfluss auf den Wert der Potentialdifferenz ist. Um genauere Resultate zu bekommen, als wie sie ein nur annähernd abgeschätztes Volum liefert, wurde die Verdünnung der Jodkaliumlösung in der Schwefelsäure in Potenzform betrieben. Das erste Element enthielt also Schwefelsäure und Jodkalium im Verhältnis $1 : 2^1$; das zweite $1 : 2^2$; das dritte $1 : 2^3$ u. s. w. Untersuchte man nun diese Elemente von solch abnehmendem Jodkaliumgehalte, so erhielt man Spannungswerte für das Schema: $Zn \mid H_2SO_4 + xJK \mid Hg$, wie Tab. 1 sie angiebt. Unter der Kolumne v ist der Verdünnungsgrad, unter e die elektromotorische Kraft vermerkt.

Tabelle 1.

	v	e		v	e
1.	2	0·823	7.	128	0·957
2.	4	0·835	8.	256	0·968
3.	8	0·860	9.	512	0·990
4.	16	0·882	10.	1024	1·000
5.	32	0·902	11.	2048	1·013
6.	64	0·934	12.	4096	1·018

Da die Jodkaliumlösung aber nur $^n/_{10}$ ist, so werden die Verdünnungen noch 10 mal grösser; No. 12 enthielte demnach nur noch eine

Lösung von 1/40960-normal. Trotz dieser schon sehr grossen Verdünnung kann man doch noch eine Depression von ungefähr 0·4 Volt beobachten.

Geht man nun mit der Verdünnung in umgekehrter Richtung vor, verdünnt also die Schwefelsäure jetzt bis zu sehr kleinen Werten, so zeigt sich keine weitere Steigerung der Potentialdifferenz:

Tabelle 2.

v	e
2	0·823
4	0·843
8	0·882
16	0·832
32	0·851
64	0·820
128	0·833

Es scheint also mit der Konzentration 1:2 der Maximalwert der Einwirkung erreicht zu sein.

Es war nun von wesentlichem Interesse zu untersuchen, ob durch weitere Verdünnung der Jodkaliumlösung sich nicht der ursprüngliche Wert von 1·43 Volt wieder erreichen liess. Gleichzeitig sollte auch der Einfluss der Zeit berücksichtigt werden. Die Ablesungen geschahen deswegen sofort nach Zusammenstellung der Elemente (e_0) und nach Verlauf von 10 Minuten (e_{10}). Für die folgende Versuchsreihe wurde ausserdem so verfahren, dass die Messungen begannen mit der Konzentration 128 u. s. w. bis 2. Daran schlossen sich dann unverzüglich die Messungen der weiteren Verdünnungen 256 und höhere.

Tabelle 3

v	e_0	e_{10}	v	e_0	e_{10}
128	0·958	0·945	512	1·033	1·035
64	0·920	0·920	1024	1·033	1·033
32	0·918	0·913	2048	1·048	1·048
16	0·907	0·898	4096	1·200	1·138
8	0·871	0·868	8192	1·145	1·100
4	0·860	0·840	16384	1·260	1·262
2	0·844	0·832	32768	1·312	1·295
256	1·036	1·036	65536	1·310	1·295

Bis zu einer Verdünnung von 2^{15} lässt sich noch ein Einfluss der Verdünnung auf die Spannung beobachten.

$2^{15} = 32768$ bezw. in $^n/_{10}$-Lösung 327680 oder $0{\cdot}3 \times 10^6$ ist ein solch ausserordentlicher Verdünnungsgrad, dass das sonst so empfindliche Reagens Silbernitrat in diesem Falle völlig seine Wirkung versagt.

Den ursprünglichen Wert 1·43 konnte ich nicht erreichen, deswegen wurden die Versuchsreihen dann abgeschlossen, wenn eine weitere Verdünnung keine wesentliche Erhöhung oder sogar eine Erniedrigung des Wertes aufwiesen.

Aus der letzten Versuchstabelle sieht man, dass die Spannung gleich nach der Zusammensetzung der Elemente durchweg höher ist als nach 10 Minuten (besonders im Gebiete der hohen Verdünnungen). Man könnte nun auf den Gedanken kommen, dass das allmählich entstehende freie Jod diese Spannungsverminderung hervorbrächte; betrachtet man aber den Vorgang, so kommt man zu dem Schlusse, dass ein Gehalt an freiem Jod im Gegenteil einen höheren Potentialwert liefern muss. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch zeigt in der That auch das Ansteigen der elektromotorischen Kraft bei Zusatz einer Spur Jod. Es lieferten nämlich 10 ccm JK + 10 ccm SO_4H_2 einen Wert 0·852 Volt; nach Zusatz von etwas Jod stieg derselbe aber auf 0·912 Volt. Der Einfluss des freien Jods macht sich auch in viel kürzerer Zeit geltend, als der die elektromotorische Kraft schwächende unbekannte sekundäre Prozess. Welcher Art diese sekundären Erscheinungen sind, konnte man nicht ermitteln. Einesteils werden sie auf eintretende Polarisation, anderenteils aber auf Bildung eines Atomkomplexes zurückzuführen sein.

Bromkalium verhält sich ähnlich wie Jodkalium, indem es auch den Einfluss der Verdünnung auf den Potentialwert zeigte. Da der hier gebildete Atomkomplex aber mehr dissociiert ist, als K_2HgJ_4, so liess sich erwarten, dass die Depression hier eine geringere sein würde als bei Jodkalium. Auch hier zeigte eine stärkere Konzentration als 1 : 2 keinen bemerkenswerten stärkeren Einfluss. Es wurde gefunden:

Tabelle 4. $^n/_{10}\,KBr$.

v	e
2	1·050
4	1·062
8	1·051
16	1·053

Anders aber gestaltete sich das Resultat, wenn man nicht die Schwefelsäure, sondern die Bromkaliumlösung verdünnte.

Bei Bromkalium betrug die Depression nur noch 0·4 Volt, und der Grenzwert lag bei einer Verdünnung 81920.

Da der gebildete Bromwasserstoff sich nicht so leicht zersetzt wie Jodwasserstoff, so sind bei dieser Reihe die Werte viel konstanter.

Tabelle 5. $^n/_{10}\,KBr$.

v	e_0	e_{10}	v	e_0	e_{10}
2	1·051	1·050	256	1·170	1·171
4	1·073	1·062	512	1·213	1·209
8	1·090	1·080	1024	1·261	1·248
16	1·134	1·096	2048	1·270	1·276
32	1·125	1·116	4096	1·361	1·332
64	1·140	1·136	8192	1·394	1·382
128	1·163	1·151	16394	1·321	1·370

Als 3. Versuch schloss sich hieran die Untersuchung der Chlorkaliumverdünnungen.

Tabelle 6. $^n/_{10}\,KCl$.

v	e_0	e_{10}	v	e_0	e_{10}
2	1·192	1·190	128	1·242	1·240
4	1·190	1·190	256	1·247	1·243
8	1·190	1·190	512	1·265	1·265
16	1·190	1·190	1024	1·291	1·272
32	1·193	1·192	2048	1·284	1·310
64	1·213	1·210	4096	1·283	1·281

Demnach wäre bei Chlorkalium die Grenze der Einwirkung der Verdünnung schon bei 1/20480 erreicht.

Die Depression betrug hier nur noch 0·240 Volt, was mit der stärkeren Dissociation des Kaliumquecksilberchlorids K_2HgCl_4 völlig im Einklang steht.

Untersuchte man auch das letzte Halogen Fluor, so zeigten sich hier so geringe Abweichungen vom Normalwert 1·43 Volt, dass der Einfluss der Verdünnung sich nicht geltend machen konnte. Die Depression der Potentialdifferenz betrug kaum 0·1 Volt, ein Wert, den man wegen der unvermeidlichen Schwankung nicht in Rechnung bringen kann.

In ähnlicher Weise wie die Halogene verhält sich nun auch Natriumthiosulfat, da auch hier das Quecksilber eine komplexe Verbindung von der Form $Na_2 \mid Hg(S_2O_3)_2$ zu bilden vermag. Da die Schwefelsäure das Natriumthiosulfat aber zersetzen würde, so musste man an ihrer Stelle einen anderen Elektrolyten, z. B. Natriumsulfat wählen. Die elektromotorische Kraft desselben gegen Zink und Quecksilber ergab sich zu 1·80 im Mittel. Im Vergleich zu anderen Messungen des Elementes $Zn \mid Na_2SO_4 \mid Hg$ war dieser Wert zu klein, und zwar rührt diese geringere Spannung von Unreinigkeiten her, die dem Natriumsulfat des Handels beigemischt sind. Der für die vorliegenden Messungen schädlichste Begleiter war das Chlornatrium. Durch mehrmaliges Umkrystal-

lisieren und Fällen mit Silbersulfat wurde es von dem Chlor befreit. Aber noch eine zweite Abänderung wurde bei der Untersuchung des Natriumthiosulfats gemacht. Bei den vorigen Messungen ereignete es sich nämlich häufig, dass etwas Zinkamalgam in das untere Quecksilber fiel und so leicht eine Störung eintrat. Es wurden deswegen jetzt 2 Elementgläser genommen, von denen das eine die Quecksilberelektrode, das andere die Zinkelektrode enthielt. Ein Heber, mit einem Stutzen zum Ansaugen versehen, verband beide. In solcher Weise abgeändert ergab sich eine elektromotorische Kraft für $Zn \mid Na_2SO_4\,{}^{n}/_{10} \mid Hg$ zu 1·280 Volt, die nach der Depolarisation der Oberfläche durch aufgestäubtes Quecksilberoxyd sogar bis 1·312 Volt stieg. Die Verdünnungsreihe des Natriumthiosulfates $Na_2S_2O_3$ ergab folgende Werte:

Tabelle 7. ${}^{n}/_{10}\,Na_2S_2O_3$.

v	e_0	e_{10}	v	e_0	e_{10}
2	0·740	0·732	128	0·978	0·947
4	0·822	0·790	256	1·010	0·970
8	0·870	0·860	512	1·052	1·031
16	0·880	0·853	1024	1·071	1·045
32	0·933	0·898	2048	1·124	1·124
64	0·940	0·902	4096	1·155	1·066

Natriumthiosulfat bewirkt also noch einen stärkeren Abfall der Potentialdifferenz als Jodkalium, indem die Spannungsdepression hier 0·70 Volt beträgt.

Alle bisherigen Versuche geschahen in der Elementform amalgamiertes Zink | Sulfat | Quecksilber. Da aber durch sekundäre Prozesse wie Bildung von Alkali leicht Schwankungen der elektromotorischen Kraft hervorgerufen werden, die sich besonders an der Zinkelektrode bemerkbar machen, so entschloss ich mich die folgenden Versuche mit zwei gleichen Elektroden also Quecksilber | Sulfat | Quecksilber anzustellen. Der Einfluss des Zusatzes macht sich nun in der Weise geltend, dass die Potentialdifferenz anstatt des ursprünglichen Nullwertes einen bestimmten Wert erlangt, der für die verschiedenen Elektrolyte wechselt. Zu dieser Abänderung der Versuchsanordnung wurde man auch durch die Wertschwankungen veranlasst, die durch die Amalgamation des Zinkes hervorgerufen werden. Rieb man nämlich den Zinkstab stark mit einem Tuche und spülte ihn dann in fliessendem Wasser ab, so zeigte ein Element mit einer so behandelten Zinkelektrode zu Anfang immer höhere Werte. Da das Zink aber vor jedem Versuch von neuem gereinigt wurde, so zeigten sich diese Schwankungen bei jedem Versuch. Der durch das Reiben hervorgebrachte höhere Wert machte

zuweilen einem kleineren Platz, häufig hielt er sich aber auch auf seiner Höhe. War die elektromotorische Kraft gesunken, so brauchte man nur den Zinkstab herauszunehmen und von neuem zu reiben, um wiederum einen höheren Spannungswert zu erhalten. Eine etwaige Abhilfe dieses Übelstandes erzielte man durch vorheriges Baden in einer angesäuerten Natriumsulfatlösung und darauf folgendes Abspülen mit neutraler Natriumsulfatlösung. Eine völlige Konstanz wurde hier aber ebensowenig erreicht wie durch Amalgamation mit Quecksilberchlorid anstatt mit metallischem Quecksilber. Eine weitere Quelle der Unregelmässigkeiten besteht in der Bildung des Natriumhydroxyds. Setzt man nämlich zum Element $Hg \mid Na_2SO_4 \mid Zn$ einige Zeit nach seiner Zusammensetzung Phenolphtaleïn, so tritt eine intensive Färbung auf, welche das Vorhandensein einer basischen Substanz unzweideutig anzeigt. So ergab ein Element Zink | Bittersalz | Quecksilber sofort nach seiner Zusammenstellung einen Wert 1·264; derselbe fiel aber durch das gebildete Magnesiumhydroxyd, welches sich flockenförmig ausschied, auf 1·108. Neutralisierte man nun mit Schwefelsäure, so stieg er auf 1·172 Volt, so dass damit der Einfluss des alkalischen Körpers auf die Potentialdifferenz hinreichend gekennzeichnet ist.

Alle diese Unregelmässigkeiten lassen, wie erwähnt, eine genaue Ermittelung der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Verdünnung nicht zu. Da in der Anwendung der Zinkelektrode die Hauptursache derselben zu suchen ist, so wurde den folgenden Versuchen das Schema $Hg \mid Na_2SO_4 \mid Hg$ zu Grunde gelegt. Aber auch hier sollte sich zeigen, dass nicht alle störenden Einflüsse, wie Polarisation u. s. w. völlig vermieden werden konnten. Der Heber, der die beiden Elementgläser verband, war trotz seiner kapillaren Öffnungen nicht im stande, eine Diffusion des Zusatzes zur anderen Elektrode hin zu verhindern. So ergab ein durch einen Heber verbundenes Element $Hg \mid Na_2SO_4 + CyK \mid Na_2SO_4 \mid Hg$ folgende Werte für eine Verdünnung $= {}^1/_2$:

0·852 sofort nach der Zusammensetzung
0·723 nach 1 Minute
0·675 nach 2 Minuten

Setzt man dem Gefäss, welches eigentlich kein Cyankalium enthalten sollte, das Reagens: $FeCl_3 + FeSO_4 + NaOH$ hinzu, so trat nach dem Ansäuern die charakteristische Berlinerblau-Reaktion ein, ein Zeichen, dass Cyankalium zur anderen Elektrode diffundiert war. Der Theorie nach sollte in dem Element: $Hg \mid Na_2SO_4 \mid Hg$ keine Potentialdifferenz auftreten, dennoch bemerkt man immer geringe Werte, die zu Anfang

klein sind, mit der Zeit aber ziemlich beträchtlich werden, wie folgende Tabelle es zeigt.

0·042	sofort	nach der	Zusammensetzung
0·050	„	5	Minuten
0·071	„	30	„
0·100	„	$1^1/_2$	Stunde
0·132	„	10	Stunden.

Immerhin sind die Werte noch so gering, dass sich eine Erhöhung durch Zusatz der betreffenden Substanzen gut erkennen lässt.

Der Glasheber wurde, um die Diffusion ganz zu vermeiden, durch Dochtfäden ersetzt, die längere Zeit in Natriumsulfat gelegen hatten, weil sie wegen ihres Fettgehaltes nur schwierig Flüssigkeit aufnehmen und deswegen einen zu grossen Widerstand darbieten. Badet man sie aber vor und lässt sie zur Verbindung der Elementgläser in ein zwischen beiden tiefer gestelltes Gefäss tauchen, so kann man sicher sein, die Diffusion beseitigt zu haben.

Mit dieser Form der Elemente wurden nun zunächst die Halogene wieder untersucht, dabei zeigte sich die alle folgenden Versuche kennzeichnende Erscheinung, dass die Konstanz in den Gebieten der grössten Verdünnung sehr gering ist, und die Potentialdifferenz grossen Schwankungen unterworfen ist, ja zuweilen sogar das Zeichen wechselt.

Die beiden folgenden Tabellen geben Werte für Jodkalium, a. angefangen mit dem grössten Gehalt an Jodkalium, b. mit dem kleinsten Gehalt an Jodkalium.

Tabelle 8.

a.

v	c_0	e_{10}
2	0·435	0·435
4	0·330	0·430
8	0·418	0·360
16	0·390	0·387
32	0·342	0·340
64	0·380	0·321
128	0·364	0·288
256	0·300	0·290
512	0·272	0·268
1024	0·280	0·240
2048	0·241	0·212
4096	0·173	0·098
8192	0·153	0·161
16364	0·124	0·111
32768	0·073	0·064
65536	0·084	0·092
131072	0·152	0·093
262144	0·093	0·061

b.

v	e_0	e_{10}
262144	− 0·062	− 0·070
131072	+ 0·018	+ 0·155
65536	+ 0·031	+ 0·028
32768	+ 0·120	+ 0·140
16384	− 0·031	− 0·062
8192	+ 0·128	0·200
4096	+ 0·032	0·068
2048	+ 0·171	0·155
1024	0·278	0·190
512	0·298	0·171
256	0·337	0·340
128	0·364	0·320
64	0·365	0·280
32	0·415	0·235
16	0·478	0·460
8	0·489	0·480
4	0·481	0·402
2	0·476	0·455

Beide Tabellen zeigen gegeneinander grosse Abweichungen, so macht sich besonders in Tabelle b. die Unbestimmtheit des Vorzeichens geltend. Ein regelmässiges Ansteigen bemerkt man hier erst von der Verdünnung 4096 an. Der Maximalwert der Potentialdifferenz liegt hier bei 0·45 im Mittel, also um 0·2 niedriger wie beim Element $Zn \mid SO_2H_4 \mid Hg$. Wir haben also in den Gebieten der grössten Verdünnungen Unregelmässigkeiten, von denen wir uns zu befreien suchen müssen. Übrigens ist der Gehalt an Jodkalium bei einer Verdünnung wie 1/80000 schon so gering, dass Schwankungen des Potentialwertes nicht mehr dem Jodkalium zur Last gelegt werden können.

Auf zweierlei Art kann man verfahren, um die durch Polarisation der Quecksilberoberflächen hervorgerufenen Störungen der Spannung zu beseitigen. Einmal kann man die Polarisation zum Verschwinden bringen, indem man aus einem Tropftrichter, wie er bei den Messungen mit Tropfelektroden Verwendung findet, Quecksilber in einen feinen Strahl auf die Quecksilberelektrode bringt und so die Oberfläche erneuert, oder man verhindert das Auftreten einer Polarisation durch Hinzufügung eines Depolarisators wie Quecksilberoxyd, Quecksilbersulfat etc. Es wurde zunächst depolarisiert mit Quecksilber aus einem Kapillartrichter, gleichzeitig wurde auch auf gewisse Nebenumstände acht gegeben, die von Bedeutung für den Potentialwert waren. So war der scheinbar geringfügige Umstand, ob man zuerst die Elektroden einsenkte und dann den Elektrolyten eingoss, ferner ob man die Elektroden durch Ausgiessen in einem feinen Strahl oder durch einen plötzlichen Guss in den Elektrolyten herstellte, keineswegs ohne Wirkung auf die elektromotorische Kraft. Um daher eine gewisse Norm zu haben, wurde zuerst der Elektrolyt in das Elementglas eingefüllt, dann die Quecksilberelektrode in einem feinen Strahl hineingegossen und durch Einsenken der in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähte mit der Leitung verbunden. Zum Schlusse kam dann erst, um jede Diffusion auszuschliessen, die Verbindung durch den Fadenheber.

Eine Zusammenstellung aller dieser Manipulationen zeigt die folgende Tabelle für das Element $Hg_1 \mid \underbrace{Na_2SO_4 + JK(^1/_2)}_{a} \mid \underbrace{Na_2SO_4}_{b} \mid Hg_2$.

Sofort nach der Zusammenstellung	= 0·513,	nach	10	Minuten	= 0·482,
Nach Bewegung der Flüssigkeit b	= 0·470,	„	„	„	= 0·473,
Bestäubung der Elektrode a mit Hg	1. = 0·485,	„	„	„	= 0·481,
	2. = 0·480,	„	„	„	= 0·480,
„ „ „ b „ „	1. = 0·513,	„	„	„	= 0·447,
	2. = 0·513,	„	„	„	= 0·443,

Erschütterung der Elektrode	a	1. = 0·451, nach 10 Minuten	= 0·443,
		2. = 0·410, „ „ „	= 0·440,
„ „ „	b	1. = 0·523, „ „ „	= 0·441,
		2. = 0·518, „ „ „	= 0·440,
Zusatz von Quecksilberoxyd zur Elektrode	a	= 0·470, „ „ „	= 0·470,
„ „ „ „ „	b	= 0·518, „ „ „	= 0·443.

Alle diese Versuche der letzten Tabelle zeigen zur Genüge, dass die Hauptschwankungen an derjenigen Elektrode stattfinden, welcher kein Jodkalium zugesetzt wurde, dass sowohl Bestäubung mit Quecksilber und Quecksilberoxyd als Depolarisationsmittel zu Anfang eine höhere Spannung bedingen, als auch die Bewegung dieser Elektrode von grossem Einfluss auf den zu untersuchenden Wert ist.

Wie sich die Elemente ohne Bestäubung mit Quecksilber bezüglich ihrer Konzentrationsverhältnisse zu denen mit bestäubter Quecksilberoberfläche verhalten, zeigen die folgenden Tabellen für Bromkalium.

Tabelle 9. $^n/_{10}$ *KBr*.

v	A. ohne Bestäubung		B. mit Bestäubung	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·310	0·292	0·345	0·275
4	0·278	0·260	0·312	0·260
8	0·264	0·241	0·288	0·250
16	0·250	0·218	0·265	0·230
32	0·241	0·210	0·252	0·209
64	0·230	0·180	0·230	0·190
128	0·192	0·170	0·205	0·170
256	0·170	0·155	0·208	0·145
512	0·151	0·150	0·188	0·138
1024	0·130	0·120	0·168	0·120
2048	0·097	0·085	0·132	0·097
4096	0·087	0·027	0·098	0·044
8192	0·060	0·055	0·092	0·064
16384	0·002	0·030	0·068	0·028

Nach dieser Tabelle würde die Steigeruug der Potentialdifferenz bei Bromkalium ungefähr 0·325 Volt im Mittel betragen. Versuche mit $^n/_{10}$ Chlorkalium ergaben folgende Resultate.

Tabelle 10. $^n/_{10}$ *KCl*.

v	A. ohne Bestäubung		B. mit Bestäubung	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·191	0·172	0·202	0·190
4	0·156	0·130	0·181	0·142
8	0·111	0·097	0·172	0·117
16	0·142	0·110	0·161	0·108
32	0·050	0·030	0·142	0·080

v	A. ohne Bestäubung		B. mit Bestäubung	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
64	0·060	0·057	0·112	0·060
128	0·086	0·060	0·080	0·040
256	0·005	0·004	0·079	0·029
512	0·008	0·001	0·052	0·030
1024	0·037	0·052	0·110	0·027
2048	0·010	0·018	0·049	0·025

Für Jodkalium $^n/_{10}$ gestalteten sich die Messungen wie folgt:

Tabelle 11.

v	Vor dem Bestäuben		Nach dem Bestäuben	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2 a.	0·553	0·446	0·564	0·500
2 b.	0·550	0·381	0·572	0·510
4	0·415	0·388	0·447	0·410
8	0·436	0·357	0·452	0·394
16	0·411	0·328	0·421	0·370
32	0·399	0·300	0·397	0·358
64	0·352	0·320	0·375	0·327
128	0·390	0·281	0·360	0·310
256	0·312	0·227	0·314	0·270
512	0·310	0·210	0·300	0·244
1024	0·350	0·237	0·296	0·226
2048	0·256	0·152	0·224	0·187
4096	0·270	0·215	0·220	0·150
8192	0·070	0·010	0·160	0·122
16384	0·052	0·032	0·133	0·117
32768	0·002	0·000	0·122	0·050
65536	0·042	0·060	0·180	0·170

Die Halogene geben also eine maximale Veränderung des Potentials:

$$JK = 0{\cdot}553$$
$$BrK = 0{\cdot}325$$
$$ClK = 0{\cdot}190.$$

Es ist bereits bei Erwähnung der Unregelmässigkeiten, die durch die Diffusion hervorgerufen worden, darauf hingewiesen, dass Cyankalium einen sehr hohen Potentialwert liefert. Nach seinen Verdünnungen untersucht, ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 12.

v	Vor dem Bestäuben		Nach dem Bestäuben	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·830	0·814	0·840	0·820
4	0·808	0·808	0·840	0·808
8	0·773	0·768	0·787	0·768
16	0·732	0·739	0·760	0·722

v	Vor dem Bestäuben		Nach dem Bestäuben	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
32	0·711	0·681	0·731	0·677
64	0·630	0·590	0·638	0·572
128	0·511	0·438	0·512	0·455
256	0·445	0·420	0·467	0·432
512	0·341	0·247	0·359	0·226
1024	0·290	0·197	0·331	0·230
2048	0·174	0·222	0·317	0·220
4096	0·052	0·060	0·137	0·097
8192	0·037	0·080	0·131	0·095
16384	0·031	0·020	0·053	0·020

Bei Ferrocyankalium $K_4 Fe Cy_6$ zeigt sich eine geringere Wirkung.

Tabelle 13.

v	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·231	0·210	0·282	0·210
4	0·230	0·184	0·274	0·192
8	0·223	0·196	0·230	0·200
16	0·210	0·130	0·222	0·197
32	0·162	0·112	0·195	0·200
64	0·175	0·089	0·187	0·156
128	0·109	0·054	0·156	0·123
256	0·063	0·063	0·097	0·065
512	0·018	0·052	0·023	0·032

An der Quecksilberoberfläche setzt sich mit der Zeit ein grünlicher Niederschlag ab, der sich durch Zersetzung des Ferrocyankaliums bildet. In diesem Übelstande findet auch der ungleichmässige Abfall der Potentialwerte seine Erklärung, ferner in der Thatsache, dass schon früh eine Rückbildung des Atomkomplexes $K_2 Hg Fe Cy_6$ erfolgt, indem Quecksilber aus seinem undissociierten Zustand in den der freien Ionen übergeht.

Im Merkurosulfat $Hg_2 SO_4$ wurde endlich ein Mittel gefunden, welches die durch die Polarisation hervorgerufenen Schwankungen völlig eliminiert. Suspendiert man dasselbe nämlich in $^n/_{10}$ Natriumsulfat, und verwendet diese Lösung als Elektrolyten für diejenige Elektrode, an welcher kein Zusatz der betreffenden Substanzen erfolgt, so erhielt man überraschend konstante Werte; höchstens machten sich noch, wie bei den früheren Versuchen, Unregelmässigkeiten in den Gebieten der grössten Verdünnungen geltend.

Wir haben aber nun nicht mehr ein Element $Hg \mid SO_4 Na_2 \mid SO_4 Na_2 \mid Hg$, sondern $Hg \mid Na_2 SO_4 \mid Na_2 SO_4 + Hg_2 SO_4 \mid Hg$, welches natürlich nicht eine Potentialdifferenz Null giebt, sondern einen bestimmten höheren Wert. Die Ermittelung desselben geschah auf direk-

tem Wege durch Messung des Elementes $Hg \mid Na_2SO_4 \mid Na_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg$. Man fand Werte 0·110, 0·105, 0·132, 0·103, 0·102, 0·100, woraus sich als Mittelwert 0·110 ergiebt. Auf indirektem Wege gelangte man zu demselben Werte, indem man zu einem solchen Elemente $\underset{a}{Hg} \mid Na_2SO_4 \mid Na_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid \underset{b}{Hg}$ an der Elektrode a Jodkalium zusetzte. Der Meniskus blieb dann bei 0·660 Volt in seiner Ruhelage. Vergleicht man diesen Wert mit demjenigen, welcher ohne Depolarisation mit Merkurosulfat gefunden wurde (vgl. S. 567) so ergiebt sich eine Steigerung um 0·107 Volt, während die direkte Messung 0·110 V. ergab.

Bei Bromkalium lagen die Verhältnisse ähnlich, während früher der Wert 0·325 Volt den Betrag für die Spannungserhöhung darstellte, fand man nach der Depolarisation mit Hg_2SO_4 einen um 0·122 Volt höheren, nämlich 0·437 Volt.

Somit wurde der Beweis erbracht, dass durch Zusatz von Merkurosulfat die Potentialdifferenz um rund 0·11 Volt erhöht wird. Die Verhältnisse gestalten sich nun bei den folgenden Messungen dahin relativ einfach, dass man von dem Werte E_x nur den Betrag 0·11 Volt zu subtrahieren braucht, um denjenigen Wert zu erlangen, wie er sich ohne Zusatz von Merkurosulfat ergeben würde.

Tabelle 14.

	JK		BrK		ClK		CNK	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·660	0·660	0·437	0·437	0·320	0·320	0·979	0·979
4	0·629	0·629	0·435	0·435	0·310	0·310	0·968	0·965
8	0·600	0·600	0·406	0·408	0·300	0·300	0·919	0·919
16	0·572	0·572	0·391	0·390	0·273	0·273	0·866	0·861
32	0·550	0·550	0·372	0·372	0·230	0·232	0·830	0·828
64	0·532	0·528	0·358	0·358	0·196	0·194	0·755	0·753
128	0·509	0·510	0·339	0·339	0·160	0·159	0·572	0·573
256	0·488	0·489	0·319	0·318	0·138	0·138	0·453	0·453
512	0·467	0·467	0·286	0·290	0·135	0·135	0·429	0·430
1024	0·455	0·450	0·274	0·275	0·133	0·130	0·324	0·326
2048	0·428	0·428	0·252	0·257	0·138	0·132	0·270	0·270
4096	0·280	0·279	0·248	0·250	0·131	0·133	0·224	0·222
8192	0·162	0·157	0·216	0·216	0·130	0·130	0·230	0·222
16384	0·150	0·150	0·173	0·173	0·140	0·137	0·186	0·183
32768	0·150	0·150	0·170	0·175	0·130	0·132	0·174	0·175

Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich, betragen die maximalen Schwankungen 0·004 bis 0·006 Volt, eine Genauigkeit, die bei der grossen Anzahl unvermeidlicher Versuchsfehler, wie sie durch die Verdünnungen u. s. w. hervorgerufen werden, genügend ist.

Zieht man von den Werten für die erste Verdünnung den bereits erwähnten Betrag 0·110 Volt ab, so ergiebt sich für:

Jodkalium	= 0·550
Bromkalium	= 0·327
Chlorkalium	= 0·210
Cyankalium	= 0·869

Hieran schloss sich die Untersuchung des Kaliumnitrits KNO_2, Ferrocyanids K_4FeCy_6, Thiosulfats $Na_2S_2O_3$ und Sulfids K_2S, alle wie auch die vorigen in Zehntelnormallösungen

Tabelle 15.

	K_2S		$Na_2S_2O_3$		K_4FeCy_6		KNO_2	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	1·252	1·248	0·716	0·718	0·374	0·374	0·373	0·374
4	1·226	1·230	0·720	0·720	0·371	0·371	0·355	0·360
8	1·190	1·180	0·689	0·689	0·367	0·367	0·339	0·339
16	1·171	1·171	0·671	0·673	0·358	0·358	0·290	0·290
32	1·113	1·109	0·650	0·645	0·350	0·350	0·243	0·246
64	0·856	0·853	0·610	0·610	0·345	0·345	0·221	0·222
128	0·530	0·532	0·572	0·572	0·338	0·338	0·193	0·188
256	0·473	0·470	0·546	0·548	0·332	0·331	0·146	0·142
512	0·396	0·400	0·481	0·484	0·319	0·319	0·144	0·141
1024	0·276	0·280	0·436	0·435	0·308	0·308	0·137	0·140
2048	0·182	0·176	0·405	0·405	0·305	0·305	0·144	0·144
4096	0·170	0·164	0·372	0·376	0·295	0·291	0·137	0·133
8192	0·168	0·165	0·280	0·280	0·176	0·183	0·134	0·133
16384	0·132	0·130	0·159	0·149	0·154	0·160	0·130	0·132
32768	0·137	0·134	0·172	0·170	0·161	0·163	0·140	0·138

Das käuflich bezogene Kaliumsulfid war durch Bildung von Polysulfiden (K_2S_5) stark gelb gefärbt, deswegen wurde dasselbe dargestellt in der bekannten Weise durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge und zwar so lange, bis keine Absorption mehr erfolgt. Das so gebildete Kaliumsulfhydrat wurde von einem schwarzen Niederschlage abfiltriert und zur Bildung des Sulfids mit dem gleichen Volumen Kalilauge zersetzt.

Ersetzt man im Natriumthiosulfat ein Schwefelatom durch Selen, so erhält man das zuerst von Rathke[1]) dargestellte selenthioschwefelsaure Natron Na_2SSeO_3. Zu seiner Gewinnung trägt man rotes gefälltes Selen in eine neutrale konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron Na_2SO_3 ein. Kocht man diese Lösung nun anhaltend, so wird das Selen unter Bildung von selenthioschwefelsaurem Natrium aufgenommen. Lässt man die Lösung erkalten, so scheidet sich reichlich rotes Selen ab. Dasselbe wird abfiltriert und das Filtrat bis zur

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **95**, 1.

Krystallisation auf dem Luftbade eingedampft. Anfangs scheiden sich prismenförmige Krystalle des selentrithionsauren Natriums $= Na_2S_2SeO_6$ aus, dann aber schiessen die blättrigen Krystalle des Natriumselenothiosulfats $= Na_2SSeO_3$ an.

Auch Cyankalium vermag Selen aufzunehmen, indem es sich damit zu einer dem Rhodankalium analogen Selenverbindung Selenocyankalium $= KCNSe$ verbindet. Beide Selenverbindungen sind im stande, gerade wie die analogen Schwefelverbindungen mit Quecksilber ein komplexes Salz zu bilden, in welchem das Quecksilber nicht mehr als Ion vorhanden ist. Im Anschluss an ihre Untersuchungen wurde auch das Rhodankalium einer Messung unterworfen:

Tabelle 16.

v	$KCNS$		$KCNSe$		Na_2SSeO_3	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·915	0·915	0·920	0·920	0·909	0·900
4	0·876	0·876	0·850	0·854	0·889	0·885
8	0·817	0·816	0·865	0·863	0·876	0·874
16	0·739	0·739	0·824	0·820	0·869	0·867
32	0·592	0·595	0·796	0·796	0·840	0·840
64	0·572	0·572	0·684	0·684	0·656	0·655
128	0·543	0·543	0·622	0·823	0·498	0·499
256	0·529	0·529	0·574	0·573	0·480	0·480
512	0·490	0·490	0·515	0·515	0·453	0·453
1024	0·432	0·428	0·476	0·476	0·426	0·426
2048	0·360	0·364	0·213	0·312	0·402	0·400
4096	0·305	0·301	0·293	0·289	0·297	0·298
8192	0·228	0·221	0·227	0·220	0·241	0·241
16384	0·142	0·142	0·142	0·131	0·200	0·182
32768	0·156	0·158	0·145	0·142	0·173	0·173
65536	0·137	0·152	0·140	0·137	0·173	0·173

Beim Cyankalium und dem Selenocyankalium finden sich für die stärkste Verdünnung fast übereinstimmende Werte 0·915 bezw. 0·920, während das selenthioschwefelsaure Natrium im Vergleich zum Natriumthiosulfat um ca. 0.2 Volt abweicht. Im allgemeinen geben die Schwefelverbindungen sehr bedeutende Potentialerhöhungen, eine Erscheinung, die sich auch bei den organischen Thiosäuren und Thiophenolen zeigte.

Es wurden untersucht thioessigsaures Kalium (CH_3COSK), thioglykolsaures Kali $CH_2OHCOSK$, und Thiophenolnatrium $NaSC_6H_5$.

Thioessigsäure wurde dargestellt durch Destillation von Phosphorpentasulfid mit Eisessig[1]). Es ist bei dieser Operation ratsam, die Zeit genau abzupassen, wenn alle Thioessigsäure durch die Eigenwärme überdestilliert ist, da die zurückbleibende harzige Masse leicht über-

[1]) Kekulé und Linnemann, Ann. **123**, 278.

schäumt und so das Destillat verunreinigt. Mit einiger Vorsicht gelingt es leicht ein farbloses, stechend riechendes Produkt von öliger Konsistenz zu erhalten. Das Phosphorpentasulfid P_2S_5 wurde nach dem bekannten Verfahren durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor und gepulvertem Stangenschwefel gewonnen. Um die Reaktion gefahrlos zu machen und eine Entzündung zu vermeiden empfiehlt es sich zu Anfang nur eine kleine Menge des Gemisches $P_2 + 5S$ zu nehmen und dies mit Sand vermischt vorsichtig zu erwärmen. Eine auftretende Wolke kündigt den Beginn der Reaktion an, hat dieselbe sich verzogen, so kann man langsam mit der Zugabe kleiner Mengen des Gemisches fortfahren, da das bereits fertige geschmolzene Phosphorpentasulfid soviel Wärme besitzt, dass die Zufuhr von äusserer Wärme unnötig wird. Auf solche Weise kann man bequem in einer Stunde mehrere Kilogramm Phosphorpentasulfid darstellen.

Thioglykolsäure wurde gewonnen aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat [1]). Zur Gewinnung des Thiophenolnatriums wurde das gelbe Bleisalz des Thiophenols mit Säuren zersetzt, das ausgeschiedene Thiophenol mit Äther aufgenommen und nachher durch $NaOH$ in das Thiophenolnatrium übergeführt.

Die folgende Tabelle enthält ausser diesen drei organischen Schwefelverbindungen auch noch die Messungen des Succinimids, welches sich auch mit Quecksilber zu einem Atomkomplex vereinigt.

v	CH_3COSK		$CH_2(OH)COSK$		C_6H_5SNa		$\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NHNa$	
	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}	e_0	e_{10}
2	0·940	0·940	0·876	0·876	0·529	0·535	0·518	0·514
4	0·908	0·908	0·857	0·854	0·514	0·514	0·514	0·512
8	0·873	0·873	0·823	0·823	0·473	0·476	0·488	0·493
16	0·843	0·843	0·760	0·763	0·380	0·386	0·470	0·470
32	0·808	0·808	0·710	0·710	0·374	0·374	0·451	0·457
64	0·767	0·774	0·710	0·710	0·291	0·293	0·440	0·431
128	0·752	0·748	0·658	0·658	0·220	0·220	0·409	0·409
256	0·740	0·720	0·613	0·612	0·212	0·212	0·275	0·275
512	0·680	0·678	0·540	0·536	0·193	0·190	0·143	0·143
1024	0·650	0·640	0·480	0·478	0·160	0·160	0·180	0·176
2048	0·592	0·588	0·321	0·321	0·141	0·143	0·130	0·172
4096	0·528	0·528	0·305	0·301	0·152	0·160	0·142	0·138
8192	0·439	0·450	0·222	0·220				
16384	0·341	0·341	0·186	0·186				
32768	0·312	0·310	0·153	0.153				
65536	0·293	0·293	0·151	0·150				
131072	0·279	0·279	0·167	0·160				
262144	0·156	0·154	0·153	0·158				
524288	0·154	0·153	0·156	0·153				

[1]) Claesson, Ann. **187**, 113.

In diese Reihe der Schwefelverbindungen ordnen sich noch die aliphatischen Merkaptane. Ausser dem Succinimid giebt es noch andere Stickstoffverbindungen, wie Harnstoff $CO(NH_2)_2$ etc., die eine solche abnorme elektromotorische Kraft des Quecksilbers hervorbringen können. Ordnet man die untersuchten Substanzen nach der Grösse ihres Spannungswertes für den ersten Verdünnungsgrad, so ergiebt sich folgende Reihenfolge.

Kaliumsulfid	= 1·252,	nach Abzug des Wertes für Merkurosulfat	= 1·142,
„ cyanid	= 0·979,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·869,
„ thioacetat	= 0·940,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·830,
„ selenocyanat	= 0·920,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·810,
„ thiocyanat	= 0·915,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·805,
Natriumselenthiosulfat	= 0·907,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·792,
Natriumthioglykolat	= 0·876,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·766,
Natriumthiosulfat	= 0·716,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·606,
Kaliumjodid	= 0·660,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·550,
Thiophenolnatrium	= 0·529,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·419,
Succinimidnatrium	= 0·518,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·408,
Kaliumbromid	= 0·432,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·322,
Kaliumferrocyanid	= 0·374,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·264,
Kaliumnitrit	= 0·373,	„ „ „ „ „ „ „	= 0·263,
Kaliumchlorid	= 0·320,	„ „ „ „ „ „ „	— 0·210.

Wirft man einen Blick auf die gewonnenen Resultate und die untersuchten Substanzen, so erkennt man eine Eigenschaft, die sämtlichen in dieser Richtung gekennzeichneten Substanzen zukommt: die Fähigkeit mit Quecksilber einen Atomkomplex zu bilden. Diese komplexen Verbindungen wie z. B. Kaliumquecksilberjodid enthalten nur eine geringe Menge freier Quecksilberionen, indem sie zum grössten Teil in die Komponenten K_2 und HgJ_4 gespalten sind. Es liegt also die Vermutung nahe, dass auch der Dissociationsgrad dieser komplexen Verbindung von Einfluss auf die elektromotorische Kraft ist. Im Zusammenhang mit der Nernstschen Theorie über „die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“ [1]) gestalten sich die Betrachtungen über dies abnorme Verhalten der elektromotorischen Kraft des Quecksilbers folgendermassen: Nach Nernst spielen sich die Vorgänge an den Grenzschichten zwischen Elektrolyt und Elektrode derart ab, dass die an dieser Grenzfläche auftretende Potentialdifferenz geregelt ist durch den „elektrolytischen Lösungsdruck“ des Metalls und den osmotischen Gegendruck der Metallionen. Das Metall wird durch seinen ihm eigentüm-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129.

lichen Lösungsdruck veranlasst, positive Ionen in die Flüssigkeit zu senden. Diesem Bestreben setzt sich aber der osmotische Druck der Metallionen entgegen und zwar so lange, bis schliesslich ein Gleichgewichtszustand eintritt zwischen der Lösungstension des Metalls und der Anziehung der negativen Ladung des Metalls auf die positiven Metallionen der Flüssigkeit. Haben daher Lösungsdruck und osmotischer Gegendruck verschiedene Werte, so ergiebt sich als Resultat dieser Wechselwirkung die Bildung einer elektrischen Doppelschicht[1]). Es entsteht auf solche Weise eine Potentialdifferenz, deren Wert sich nach folgender Gleichung ermitteln lässt:

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{P}{p}.$$

Darin bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $n\varepsilon$ die mit dem n-wertigen Ion wandernde Elektrizitätsmenge, P den erwähnten elektrolytischen Lösungsdruck und p den osmotischen Druck des Metallions.

In reinem Wasser befinden sich keine Metallionen, folglich müsste sich ein Metall in reinem Wasser unendlich stark negativ laden, ein Umstand, auf den v. Helmholtz zuerst hinwies. Da der Quotient in obiger Formel für $p = 0$ einen unendlichen Wert erlangt, muss auch π unendlich gross werden. Rückwärts folgt nun aus der Thatsache, dass zwischen einem Metall und reinem Wasser ein endlicher Potentialunterschied auftritt, die Gewissheit, dass absolut reines Wasser überhaupt nicht existiert. Es muss überhaupt immer dann eine unendliche Potentialdifferenz auftreten, wenn ein Elektrolyt keine Ionen des Metalls seiner Elektrode enthält, wie es z. B. bei dem untersuchten Element Quecksilber | Natriumsulfat | Quecksilber der Fall ist. Gerade wegen dieser unendlich starken negativen Ladung des Metalls müssen aber immer positive Ionen in die Flüssigkeit gehen, so dass der Idealwert p gleich Null niemals erreicht wird. Aber auch in einer anderen Ursache findet der Gehalt eines Elektrolyten an Metallionen seine Erklärung. Durch den Luftgehalt resp. Sauerstoffgehalt des Elektrolyten lösen sich nämlich, wie Warburg durch mehrere Versuche bewiesen hat[2]), kleine Mengen des Elektrodenmetalls z. B. Quecksilber in dem Elektrolyten, (Natriumsulfat), der sonst gegen Quecksilber indifferent ist, auf. Bei stark lufthaltigem Elektrolyten geht sogar so viel Elektrodenmetall in Lösung, dass er durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt werden kann. Da diese Bildung aber immer von Zufälligkeiten abhängt, so hat

[1]) v. Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 337.
[2]) Warburg, Wied. Ann. **38**, 321.

man keinen Anhaltspunkt über die Konzentration dieser Quecksilberionen und damit keine Kenntnis von dem Werte ihres osmotischen Druckes p. Aus diesem Grunde werden bei dem Elemente, welches Quecksilber in Natriumsulfat als Elektrode hat, nur selten konstante und übereinstimmende Werte der elektromotorischen Kraft erreicht werden können.

Die Annahme des Vorhandenseins einer gewissen Menge Quecksilberionen ist also, wie auseinandergesetzt, im Natriumsulfat und ähnlichen Elektrolyten wie Schwefelsäure, Magnesiumsulfat etc. geboten. Setzt man nun aber, wie eingangs erwähnt, einem solchen Elektrolyten (Schwefelsäure) einige Tropfen einer Jodkaliumlösung zu, so werden die anfänglich vorhandenen Quecksilberionen fortgefangen und dienen zur Bildung der komplexen Verbindung K_2HgJ_4, welche äusserst wenig freie Quecksilberionen enthält. Während vorher in der Flüssigkeit eine grössere Anzahl Quecksilberionen vorhanden waren, ist jetzt ihre Konzentration durch die Bildung des Atomkomplexes eine geringere geworden. Der osmotische Druck der Quecksilberionen wurde also geringer, d. h. p wurde kleiner. Eine Verringerung des osmotischen Druckes bedingt aber ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft, so verlangt es die Formel, und der Versuch bestätigt es.

Für den Fall, dass man eine verdünntere Jodkalium- bezw. eine andere Lösung der erwähnten Substanzen zusetzt, wird durch diese Verdünnung die komplexe Verbindung mehr und mehr in ihre Komponenten gespalten, es muss die Konzentration der Quecksilberionen wieder grösser werden, und damit die Potentialdifferenz einen geringeren Wert erlangen, weil der osmotische Druck gestiegen ist. Die Tabellen zeigen in ausführlicher Weise, wie beim Element Quecksilber | Natriumsulfat | Quecksilber mit steigender Verdünnung die elektromotorische Kraft abnimmt.

Für das Element Zink | Schwefelsäure | Quecksilber gelten analoge Betrachtungen in dem Sinne, dass die Verminderung des osmotischen Druckes auch hier die Bildung einer Potentialdifferenz bewirkt, deren Betrag sich aber jetzt von dem bereits vorhandenen Werte subtrahiert.

Kaliumsulfid bewirkt im Vergleich zum Werte des Chlorkaliums eine viel grössere Einwirkung auf das elektromotorische Verhalten des Quecksilbers. Im Einklang damit steht auch die grössere Unlöslichkeit des Quecksilbersulfids zu der des Quecksilberchlorids.

Die Untersuchungen würden sich auf alle diejenigen Substanzen erstrecken lassen, die im stande sind, mit Quecksilber eine wenig dissociierte Verbindung einzugehen.

Als die vorliegende Arbeit in Angriff genommen wurde, war die citierte Nernstsche Theorie über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen noch nicht der vorliegenden Arbeit Grundgedanke, so dass sich jetzt vielleicht einige erwähnte Schwierigkeiten heben liessen. Um sich von den Unregelmässigkeiten der Konzentration der Quecksilberionen zu befreien, wäre es nötig, von vornherein die Entstehung derselben nicht dem zufälligen Gehalt an Sauerstoff zu überlassen, sondern ein Quecksilbersalz von bekanntem Werte p anzuwenden. Dadurch würden die Verhältnisse relativ einfacher und eine direkte Ermittelung der elektromotorischen Kraft aus der angegebenen Formel möglich.

Zum Schlusse möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor Ostwald für mannigfache Ratschläge meinen Dank auszudrücken. Gleichfalls bin ich Herrn Dr. Le Blanc, sowie Herrn Dr. Jul. Wagner zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium, Januar 1893.

Über die kritischen Grössen einiger organischen Verbindungen.

Von

Michael Altschul.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Kenntnis der kritischen Grössen ist, wie bekannt, von grosser Bedeutung für viele Gebiete der allgemeinen Chemie. Die epochemachende Aufklärung von Andrews über die Beziehungen zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand und die damit eng verbundene Theorie von van der Waals hat uns tiefer mit dem Wesen und der Natur der Flüssigkeit bekannt gemacht. Die Zustandsgleichung von dem letztgenannten Forscher, welche als Konstanten die kritische Temperatur, den kritischen Druck und das kritische Volum enthält, hat viel zur näheren Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Körper beigetragen. Viele physikalische Erscheinungen der Flüssigkeiten, wie z. B.: die Ausdehnung, die Kompressibilität u. a. sind mit dem kritischen Punkte verbunden. Es gelang auch mehrere in den Gesetzmässigkeiten der Siedepunkte vorhandene Unterschiede zu beseitigen, indem man die Siedetemperaturen durch die Temperaturen ersetzt hat, welche gleiche Bruchteile der kritischen sind. Der Einfluss, den die Temperatur auf die Oberflächenspannung ausübt, ist bekannt; die Temperatur, bei welcher die Oberflächenspannung gleich null wird, fällt mit der kritischen zusammen. Eötvös[1]) kam zu dem Resultat, dass die molekulare Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur sei, welche er durch eine Gleichung ausgedrückt hat. Ebenso hat Graetz[2]) gezeigt, dass die innere Reibung eine Funktion der Temperatur sei, welche bei einer bestimmten niedrigen Temperatur unendlich gross wird und bei der kritischen Temperatur verschwindet. In der neuesten Zeit hat Guye einen Weg eröffnet um die Grösse der Flüssigkeitsmolekeln zu bestimmen. Alle diese Forschungen könnten mehr erweitert werden, wenn man die kritischen Daten von mehrern Körpern kennen würde. Es ist

[1]) Wied. Ann. **27**, 452. 1888. Ostwald, Lehrb. der allgem. Ch. I. 2. Aufl. 541.
[2]) Wied. Ann. **24**, 25. 1886. Ostwald, Lehrb. der allgem. Ch. I. 2. Aufl. 556.

aber auffallend, dass trotz des theoretischen Interesses, das mit den experimentell bestimmten kritischen Daten verknüpft ist, nur sehr wenige Versuche über dieselben angestellt worden sind. Es sind freilich sehr viele Schwierigkeiten mit der Bestimmung der kritischen Daten verbunden, da die Methoden noch nicht ausgebildet sind; allein diese Schwierigkeiten wären vielleicht schon längst beseitigt, wenn man diesem Teil der allgemeinen Chemie mehr Interesse zugewandt hätte. Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Ostwald, unternahm ich es die kritischen Temperaturen und Drucke einiger stabiler organischer Verbindungen zu untersuchen.

Bevor ich zu den eigentlichen Beobachtungen übergehe, halte ich es für sachgemäss, die Erscheinungen bei der kritischen Temperatur, die ich bei meinen Versuchen beobachtet habe, zu beschreiben, welche zwar nicht neu, aber nicht allgemein bekannt sind und mit den Andrewsschen Auseinandersetzungen vollkommen übereinstimmen. Ebenso ist es vielleicht von Interesse, die Methoden, die zur Bestimmung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes benutzt worden sind, anzugeben.

Die Erscheinungen bei der kritischen Temperatur.

Füllt man eine Röhre zum Teil mit einer Flüssigkeit und schmilzt dieselbe zu, nachdem man die Luft aus der Röhre herausgetrieben hat, so sieht man bei langsamer und gleichförmiger Erwärmung, dass die Flüssigkeit sich allmählich ausdehnt, die Trennungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Dampfe wird immer flacher und undeutlicher. Einige Zeit vor dem Verschwinden des Meniskus beginnt die Flüssigkeit heftig zu sieden, in der Flüssigkeit und ausserhalb derselben treten entgegengesetzte Strömungen ein. Wenn man das Auge gerade in einer Ebene mit der Oberfläche hält, so glaubt man, dass die Flüssigkeit schon verdampft sei; es genügt aber diese Stelle nur von oben oder von unten zu beobachten, um sich zu überzeugen, dass der dichte Dampf mit einer glänzenden, horizontalen Fläche von der Flüssigkeit getrennt ist. Wird die kritische Temperatur erreicht, so verschwindet diese glänzende Fläche, an deren Stelle sich ein dunkler Nebel bildet, der sich ein wenig bewegt und verschwindet — das letzte Merkmal der bis dahin vorhandenen Flüssigkeit. Im Innern des Röhrchens macht sich eine eigentümlich wogende Bewegung geltend, der Inhalt wird homogen und bleibt so bei allen höheren Temperaturen. Kühlt man langsam ab, so beobachtet man, wie der Inhalt des Röhrchens allmählich dichter wird;

mit dieser Verdichtung tritt eine rötlichbraune Färbung ein, bis schliesslich (bei der kritischen Temperatur) auf einer Stelle des Röhrchens — ungefähr in der Mitte desselben — ein dichter Nebel sich zeigt; diese Trübung wird dunkler und undurchsichtig, verbreitet sich schnell durch das ganze Röhrchen, verschwindet bald, und man sieht am Schlusse, an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden war, die Flüssigkeit wieder scharf getrennt von dem Gasraum, wobei die Flüssigkeit sehr heftig siedet; bei weiterem Abkühlen nimmt sie den früheren Raum wieder ein. Der Nebel, der beim Erscheinen und Verschwinden des Meniskus auftritt, ist eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf. Da die Dichte des letzteren in diesem Moment sich sehr wenig von der der ersteren unterscheidet, bleiben kleine Teilchen des einen in der anderen suspendiert. Diese Erscheinungen treten auf, wenn man so viel Flüssigkeit nimmt, dass der Meniskus beim Verschwinden und Auftreten ungefähr in der Mitte der Röhre sich befindet. Wenn mehr Flüssigkeit vorhanden ist, so dehnt sich dieselbe beim Erwärmen bis zum oberen Punkt des Röhrchens aus, und die Erscheinungen beim kritischen Punkt werden undeutlicher, da die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf fehlt. Bei der Abkühlung zeigt sich auch eine Trübung vom höchsten Punkte des Röhrchens her, wo gleichzeitig mit dieser das Niveau der Flüssigkeit herabsinkt, aber von der charakteristischen, undurchsichtigen Trübung ist nichts zu merken. Nimmt man zu wenig Flüssigkeit, so tritt beim Abkühlen keine Trübung ein. Die Flüssigkeit tropft in Form von Regen vom oberen Teil der Röhre herab, und beim Erwärmen verdampft die Substanz vollständig, noch bevor sie die kritische Temperatur erreicht. Als eine Bedingung für die charakteristischen Übergangsphasen ist die gleichmässige Erwärmung des Röhrchens seiner ganzen Länge nach, noch zu nennen; im anderen Falle erhebt sich der auftretende Nebel gegen den kälteren Teil des Röhrchens, und erst am Rande des letzteren verschwindet er ganz.

Die Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes.

Cagniard de la Tour, der zuerst den vom Druck unabhängigen Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand bemerkt hat beobachtete[1]) die kritische Temperatur in einem Gewehrlauf, in welchen er die zu untersuchende Substanz mit einem kleinen Steinchen hinein-

[1]) Citiert bei Straus: Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **12**, 207.

gegeben hatte; er erwärmte ihn, und nach dem Geräusch des beweglichen Steinchens zog er Schlüsse über den Zustand des Inhaltes. Bei den weiteren Versuchen benutzte er einen Apparat, der in Fig. 1 abgebildet ist, und der jenem analog ist, welchen Bunsen zur Bestimmung des Einflusses des Druckes auf den Schmelzpunkt einiger Körper angewandt hat. Ein *U*-förmiges Rohr von starkem Glase ist an beiden Enden geschlossen; der weitere Schenkel enthält die zu untersuchende Flüssigkeit, der andere — eine Kapillare, die vom ersteren durch Quecksilber getrennt ist — dient als Manometer. Je mehr man die Temperatur steigert, um so grösser wird der Druck. Bei der kritischen Temperatur wird die ganze Flüssigkeit in Dampf verwandelt, wobei man aus der Kompression der Luft den kritischen Druck berechnen kann.

Fig. 1.

Sajontschewsky[1]) beobachtete in einem Apparate, der nach demselben Prinzip wie der vorige konstruiert war. Die Methode der Beobachtungen ist aber bei ihm eine andere. Durch seine Versuche über Dampfspannungen gesättigter Dämpfe bei hohen Temperaturen ist er zu dem Resultat gekommen, dass die Spannungen der Flüssigkeitsdämpfe, welche bis zur kritischen Temperatur von der Quantität der Substanz unabhängig ist — von dieser Temperatur angefangen — von der Substanzmenge bedingt erscheint, d. h. die Spannungskurven für verschiedene Mengen von Flüssigkeit stimmen nur bis zur kritischen Temperatur überein, bei höheren Temperaturen gehen sie auseinander. Dieses Ergebnis war nach der Theorie von Andrews zu erwarten, denn nach dem Überschreiten der kritischen Temperatur hat man nicht mehr gesättigten Dampf vor sich, und der Druck hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dichte der Substanz ab, also von der Menge der Flüssigkeit in einem und demselben Volumen. Sajontschewski benutzte diese Methode zur Bestimmung des kritischen Punktes. Vergleicht man nämlich die Spannungskurven für verschiedene Mengen der zu untersuchenden Substanzen, so kann man die kritische Temperatur und den kritischen Druck finden.

Um in undurchsichtigen Röhren oder an undurchsichtigen Flüssigkeiten diese Bestimmung auszuführen hat Nadeshdin[2]) eine Methode

[1]) Beiblätter **3**, 741. 1879. In der neuesten Zeit benutzten Cailletet und Colardeau dieselbe Methode zur Bestimmung der kritischen Grössen von Wasser; sie geben dieses Verfahren als ein neues an. Compt. rend. **112**, 563—565. 1891.

[2]) Beiblätter **8**, 721. 1884. Ostwald, Lehrb. der allgem. Ch. I. 2. Aufl. 343.

benutzt, die auf der Eigenschaft beruht, dass bei der kritischen Temperatur das spezifische Gewicht von Flüssigkeit und Dampf gleich ist. Das Röhrchen, welches die Substanz enthält, wird so eingerichtet, dass es in leerem Zustande, in eine Klammer gefasst, auf einer Schneide im Gleichgewicht schwebt. Füllt man den Apparat teilweise mit Flüssigkeit, so wird das Gleichgewicht gestört und bei allmählicher Erwärmung wieder hergestellt, wenn das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und des Dampfes einander bei der kritischen Temperatur gleich werden. Das Röhrchen wird sich dann wieder horizontal einstellen. Nach Abkühlung tritt bei der Kondensation wiederum eine Gleichgewichtsstörung ein. Bei diesen Versuchen muss man mit grosser Sorgfalt darauf achten, dass das Röhrchen ungefähr das normale kritische Volumen enthalten soll. —

Die Bestimmung der kritischen Temperatur.

Die Erwärmung. Eine der grössten Schwierigkeiten bei der Bestimmung des kritischen Punktes verursacht die Bedingung der gleichmässigen Temperatur. Man benutzte gewöhnlich Paraffin- oder Luftbäder. Die Paraffinbäder haben aber den Nachteil, dass bei 250° das Paraffin sich schwärzt, wobei man nicht mehr genau beobachten kann; dazu kommt noch, dass bei einer zufälligen Explosion dasselbe sich entzündet, was viele Unannehmlichkeiten verursacht. Es wurde daher am meisten ein Luftbad benutzt. Avenarius hatte ein solches bei seinen Beobachtungen ebenfalls angewendet. Dasselbe bestand aus vier in einander passenden Kasten aus Eisenblech, welche sich an keiner Stelle berühren; an jedem Kasten befinden sich zwei Glasscheiben einander gegenüber gestellt. In den innersten Kasten wird das Versuchsröhrchen mit einem Thermometer gebracht. Zwei schraubenförmige Rührer, welche mit einem Wassermotor in Verbindung stehen, befinden sich während der Beobachtungen in rasch rotierender Bewegung. Die Abstände zwischen den Kasten sind mit Asbest ausgefüllt. Die Erwärmung dieses Apparates nimmt sehr viel Zeit in Anspruch. Er muss durch 21—27 Brenner erhitzt werden, wodurch sich eine unerträgliche Hitze entwickelt, welche die Beobachtung sehr erschwert. Ich habe daher versucht die kritische Temperatur in einem einfach konstruierten Bade zu bestimmen, und nach mehrfachen Versuchen habe ich schliesslich ein einfaches Luftbad konstruiert, das sehr gute Resultate gegeben hat.

Dasselbe besteht aus drei konzentrischen Messingblechcylindern; der innerste Cylinder umschliesst den zu erhitzenden Raum *A*, welcher

unten mit einem Boden und oben durch einen aufgesetzten Deckel verschlossen ist. Dieser Cylinder sitzt in einem zweiten, der nur einen aufgesetzten Deckel, aber keinen Boden besitzt. Am unteren Teile dieses Cylinders sind vier Kupferdrahtnetze befestigt, die voneinander um je 1 cm entfernt sind. Ein dritter Cylinder mit aufgesetztem Boden und Deckel umgiebt den zweiten. Alle drei berühren sich an keiner Stelle; auf dem Boden des äusseren und auf dem inneren Drahtnetze des mittleren befinden sich vierarmige Glasstäbe, welche die gegenseitige Lage bestimmen. In entgegengesetzten Seiten befinden sich Glimmerplatten zur Beobachtung des Versuchs, deren Breite ungefähr 1·3 cm beträgt. Die drei Deckel sind mit runden Öffnungen versehen, in welche ein in Kork befestigtes Thermometer eingeführt wird; das Quecksilbergefäss des Thermometers befindet sich in der Nähe des Röhrchens. Am innern Deckel sind zwei dünne Kupferdrähte befestigt, welche die Röhrchen mit der zu untersuchenden Substanz aufnehmen. Der ganze Apparat wird von einem Mantel aus Asbestpappe umgeben, welcher an der Stelle der Glimmerplatte mit kleinen Thürchen versehen ist; dieselben sind während der Erwärmung geschlossen und nur zur Zeit der Beobachtung offen. Der Apparat lässt sich vollständig zerlegen. Erhitzt wurde er mittelst eines gewöhnlichen Brenners; der Gaszufluss wurde vermittelst eines Gasdruck-Regulators geregelt.

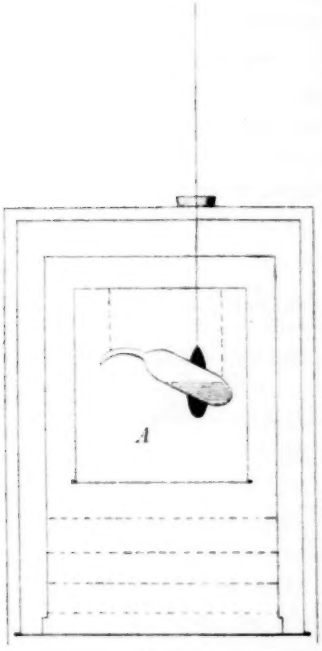


Fig. 2.

Die Versuchsröhrchen. Die zu untersuchende Substanz wurde in 3—4 cm lange Röhrchen gebracht, deren Durchmesser 5 mm und lichte Weite 3 mm betrug. Sie wurden an einem Ende zu dickwandigen Kapillaren ausgezogen, diese zu Haken gebogen, vermittelst welcher die Röhrchen aufgehängt wurden.

Die Füllung der Röhrchen. Um die Luft aus den Versuchsröhrchen ganz zu verdrängen, geschah die Füllung der letzteren in folgender Weise: In das Kölbchen *b*, das die zu untersuchende Flüssig-

keit enthielt und mit einem *Ca Cl*-Rohre verbunden war, wurde das in einem Kork befestigte Röhrchen *a* eingebracht. Ein Teil der Luft wurde daraus durch Erwärmen vertrieben, beim Abkühlen trat eine kleine Menge Flüssigkeit in dasselbe. Durch Verdampfung der letzteren wurde die noch vorhandene Luft verdrängt, wonach das Röhrchen bei weiterer Abkühlung sich mit Flüssigkeit anfüllte, so dass bloss noch eine kleine Luftblase übrigblieb, die nach drei- oder viermaliger Wiederholung der Erwärmung verschwand. Die Flüssigkeit im Kölbchen wurde während dieser Zeit im Sieden erhalten, so dass die Luft aus derselben ganz verdrängt war. Jetzt liess ich die Flüssigkeit im Röhrchen bis

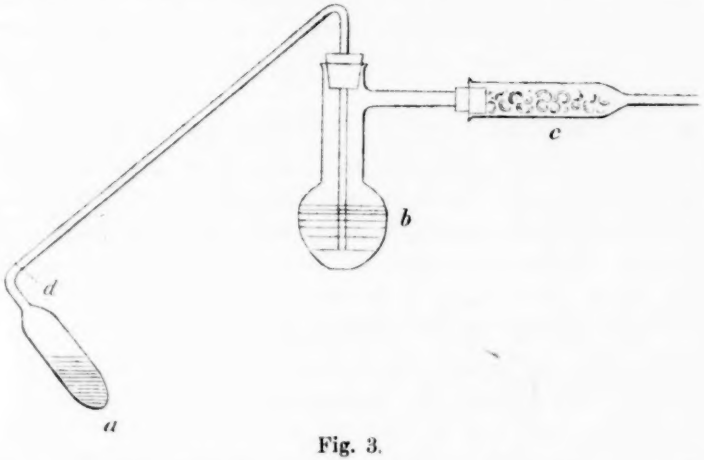


Fig. 3.

auf ein bestimmtes Volumen eindampfen, wonach bei *d* zugeschmolzen werden konnte. Ich füllte auf diese Weise mehrere Röhrchen mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen bis ungefähr zu einem Drittel an. Die so vorbereiteten Röhrchen habe ich bis zur kritischen Temperatur erwärmt und diejenigen, die dabei alle Übergangsphasen des kritischen Zustandes zeigten, konnten als ungefähr das normale kritische Volum enthaltend angesehen und zur näheren Beobachtung genommen werden. —

Das Thermometer, welches ich bei meinen Beobachtungen gebraucht habe, wurde von der physikalisch-technischen Reichsanstalt korrigiert, nachdem ich dasselbe einige Tage bis auf die höchste Temperatur erwärmt hatte. Diese Korrektion wurde nicht mit ganz eintauchender Skala ausgeführt, sondern mit derselben Eintauchstiefe, in der das Thermometer in meinem Luftbade aufgestellt war. Um weitere Korrektionen zu vermeiden, habe ich darauf acht gegeben, die bei der

Prüfung ermittelte Fadentemperatur auch bei meinen Versuchen zu erhalten.

Die Präparate, die ich bei meinen Beobachtungen benutzt habe, sind mit Ausnahme von Benzol, Toluol, *m*-Xylol und Chlorbenzol dieselben, die von Herrn Geheimrat Prof. Landolt und Herrn Dr. Jahn in Bezug auf die Dielektrizitätskonstanten untersucht worden sind[1]), und es sei mir erlaubt auch hier meinen verbindlichsten Dank für die Liebenswürdigkeit, mit der mir diese wertvollen Präparate zur Verfügung gestellt wurden, auszusprechen.

Von den Substanzen *o*-Xylol und *p*-Xylol ist noch eine zweite Probe — von Kahlbaum bezogen — untersucht worden. Die Präparate Benzol, Toluol, *m*-Xylol und Chlorbenzol habe ich von Kahlbaum bezogen und habe sie unmittelbar vor dem Versuche einer fraktionierten Destillation unterworfen. —

Die Versuchsanordnung. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Der Apparat wurde von etwa 100° unterhalb der kritischen Temperatur an sehr langsam erwärmt, bei 3—4° unter dem kritischen Punkte wurde die Temperatur möglichst konstant gehalten, nachher allmählich erwärmt, der Punkt, bei dem der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand stattfindet, notiert, 3—4° höher erwärmt und nachher durch Regulierung der Flamme ebenso langsam abgekühlt, beim Erscheinen des Nebels die Temperatur notiert. Das Mittel von diesen Zahlen, die übrigens sehr wenig verschieden voneinander gefunden worden sind, habe ich als die kritische Temperatur angegeben. Als Kriterium für den kritischen Zustand habe ich den Punkt angenommen, bei welchem der an Stelle der glänzenden Fläche sich bildende Nebel verschwindet, wie auch das Auftreten der ersten undurchsichtigen Trübung. Um bei der Erwärmung genau den Punkt unterscheiden zu können, muss man einige Übung haben, während beim Abkühlen der Übergang sehr charakteristisch stattfindet und leicht genau beobachtet werden kann.

In einigen Fällen habe ich die ersten Momente des Verschwindens nicht berücksichtigt, weil die Schwankungen der Temperatur innerhalb des Apparates noch von Bedeutung waren. Für die Mehrzahl der Substanzen wurden mehrere Versuchsreihen angestellt. —

Es ist nicht zweckmässig alle Beobachtungen hier ausführlich zu beschreiben, wohl aber wird nicht überflüssig sein, die Beobachtungen über eine Substanz (ohne Wahl herausgegriffen) anzuführen:

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 289.

o-Xylol.

(Präparat von Landolt und Jahn.)

	Beim Erwärmen und Verschwinden des Meniskus		Beim Erkalten und Erscheinen der Trübung
a.	358·5		358·5
	358·4		358·4
	358·4		358·4
	358·5		358·3
	358·45	Mittel = 358·4	358·4
b.	358·4		358·3
	358·3		358·2
	358·4		358·3
	358·3		358·2
	358·3		—
	358·34	Mittel = 358·3	358·25
c.	358·4		358·3
	358·3		358·2
	358·4		358·3
	358·3		358·2
	358·2		358·0
	358·3		358·2
	358·3	Mittel = 358·2	358·2

Das Röhrchen c. war mit einer Probe, die von Kahlbaum bezogen wurde, angefüllt.

Die Bestimmung des kritischen Druckes.

Die Messung des kritischen Druckes ist viel schwieriger als die der kritischen Temperatur. Die Methode zur Bestimmung desselben ist am wenigsten ausgebildet, die Apparate, die man dazu braucht, sind sehr kompliziert und kostspielig, und es dürfte wohl dies der Grund sein, dass sehr wenige Arbeiten auf diesem Gebiete vorliegen. Auf Vorschlag des Herrn Professor Ostwald habe ich versucht den kritischen Druck auf folgende Weise zu bestimmen: Die zu untersuchende Flüssigkeit, welche in einem langen Rohr unter einem Drucke, geringer als der kritische, sich befindet, wird nur auf einer Seite etwas über die kritische Temperatur erwärmt, und darauf wird der Druck von aussen langsam gesteigert. Beim Passieren des kritischen Druckes befindet sich die Substanz im kritischen Zustande, sie kann also nicht in zwei physikalisch verschiedenen Teilen existieren, und der Meniskus muss daher bei diesem Punkte verschwinden. Das Ergebnis war ein sehr erfreu-

liches: man kann auf diese einfache Weise den kritischen Druck nach einiger Übung mit grosser Genauigkeit bis auf 0·1—0·2 Atmosphäre bestimmen, wie man aus den unten folgenden Versuchen sehen kann.

Methode der Druckerzeugung. Zur Erzeugung der Drucke wurde ein kleiner Andrewsscher Kompressionsapparat benutzt; auf einer Seite des letzteren war eine Schraube eingeschnitten, welche mit einer Kupferkapillare verbunden ist. Auf der Stelle, wo in dem Andrewsschen Apparate die Versuchsröhre mit Kohlensäure angebracht ist, wurde eine Messingkapsel angelötet, welche mit dem Manometer verbunden war.

Die Messung der Drucke. Den Druck habe ich mit einem Federmanometer von der Firma Dreyer, Rosenkranz und Droop in Hannover gemessen. Die Teilung desselben war nach Angabe der Firma durch eine Prüfungsvorrichtung mit Kolben und Zeigerwerk bewirkt worden. Da diese Teilung nicht von mir ausgeführt worden ist, habe ich das Manometer korrigiert und die korrigierten Zahlen in meinen Resultaten angegeben. Die Korrektion ist in folgender Weise ausgeführt worden:

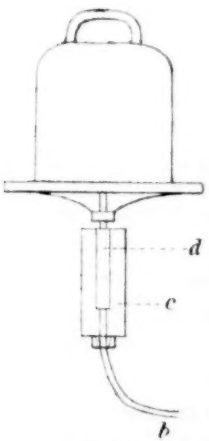


Fig. 4.

Der Kompressionsapparat und das Manometer wurden durch die Kupferkapillare *b* mit dem Hohlraum des Cylinders *C*, dem oberen Teile eines Desgoffeschen Manometers, verbunden. In diesem Hohlraum bewegt sich ein eingeschliffener Messingcylinder *d*. Dieser Cylinder steht auf der Mitte einer Platte und ist mit derselben aus einem Stücke gearbeitet. Die Methode der Messung ist sehr einfach: Auf die Platte stellt man ein bestimmtes Gewicht und steigert den Druck von aussen, bis der Druck etwas mehr als das darauf liegende Gewicht beträgt, was durch die Bewegung der Platte nach oben zu bemerken ist. Dreht man nun die Platte, ohne dabei irgend welchen äusseren Druck auszuüben, so stellt sich der Stempel *d* in die richtige Lage, und das Manometer zeigt einen konstanten, dem Gewichte entsprechenden Druck. Um den Druck für längere Zeit konstant zu behalten, habe ich den Hohlraum des Cylinders *C* mit Rizinusöl gefüllt.

Beträgt das Gewicht der Schale und das der darauf liegenden Gewichte p und ist die untere Basis des Cylinders gleich s, so erhält das

Manometer den Druck *ps*. — Die Drucke bei meinen Versuchen sind somit in Kilogramm pro cm^2 angegeben. —

Die Apparatenanordnung ist in folgender Figur angegeben: *A* ist der Andrewssche Kompressionsapparat, derselbe ist an der Seite auf der Stelle *a* durch eine Schraube mit der Kupferkapillare *b* verbunden, die letztere ist in eine Messingkapsel *c* eingelötet. Die Glasröhre *d*, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, ist mit rotem Siegellack in die Kapsel eingefügt. Um die Versuchsröhre regelmässiger zu

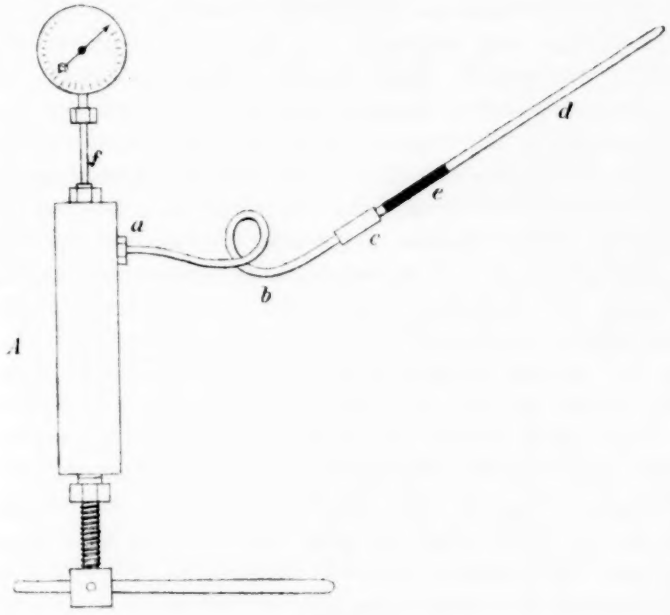


Fig. 5.

erwärmen, wurde dieselbe mit zwei weiteren von einem Stativ gehaltenen Glasröhren umgeben. Der Kompressionsapparat ist mit dem Zeigermanometer durch die Messingröhre *f* verbunden und, wie auch die Kupferkapillare, mit flüssigem Paraffin gefüllt. Die zu untersuchende Flüssigkeit aber ist durch einen Quecksilberfaden von dem Paraffin getrennt.

Gang der Versuche.

Erwärmt man einen Teil der Röhre *ef* unter einem Druck, der unterhalb des kritischen liegt, so dehnt sich anfangs die Flüssigkeit

aus, nachher verdampft ein Teil derselben, wobei die Flüssigkeit mit einer scharfen Trennungslinie nach oben begrenzt ist. Setzt man die Erwärmung einige Grade bis über die kritische Temperatur fort und vergrössert langsam den Druck von aussen, so verschwindet der Meniskus, sobald der kritische Druck erreicht ist. Auf diese Weise konnte ich den letzteren mit grosser Genauigkeit ermitteln. Da die Bestimmung des Druckes auf diesem Wege bei teilweise höherer Temperatur als die kritische ausgeführt wird, so habe ich die Versuche auf folgende Weise wiederholt: ich erwärmte die Flüssigkeit unter einem Drucke, der geringer als der kritische ist. Sobald die Trennung in Flüssigkeit und Dampf eingetreten ist, vergrössere ich den Druck unter fortgesetzter Erwärmung, bis derselbe einige Zehntel Atmosphären kleiner als der zuerst gefundene ist. Den Meniskus kann man noch gut beobachten, es scheint nur, als ob der innere Durchmesser der Röhre sich plötzlich verkleinere. Bei fortgesetzter Erwärmung steigt der Druck langsam, und beim Passieren des kritischen Punktes verschwindet der Meniskus; es zeigt sich ein dunkler Streifen auf der Stelle desselben, der bald darauf verschwindet. Den Druck, welchen das Manometer dabei zeigt, habe ich als den kritischen notiert. Bei einer weiteren Erwärmung bleibt der Inhalt homogen.

Um die Versuche zu kontrollieren, erwärmte ich die Flüssigkeit — nachdem dieselbe bis auf die gewöhnliche Temperatur sich abgekühlt hat — unter einem Drucke, der etwas höher als der zuerst ermittelte war. Wie bekannt tritt unter diesen Bedingungen keine Trennung in Flüssigkeit und Dampf ein, die Flüssigkeit dehnt sich nur stärker und stärker aus, sie bleibt aber homogen, wenn man sie auch bis zu beliebig hohen Temperaturen erwärmt. Indem man den Druck um je 0·1—0·2 Atmosphäre ändert, kann man den kritischen Druck ermitteln. Die Resultate kontrollieren sich gegenseitig; die Abweichungen, welche bei diesen drei Ablesungen auftreten, sind sehr klein und fallen in die Fehlergrenzen.

Nach einem beendeten Versuche nimmt man das Röhrchen heraus, was sehr leicht durch Erwärmung des Siegellacks geschieht, und man kann sofort ohne besondere Vorrichtungen zu einem zweiten Versuch übergehen. Die Handhabung des Apparates bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Die Siegellackdichtung leistet auch bei hohen Drucken gute Dienste, die Messingkapsel darf nur nicht zu kurz und nicht viel weiter als das Versuchsrohr sein. Man muss auch beim Zuschmelzen der Röhre acht geben, dass dasselbe gut ausgeführt wird, wenn man unangenehme Explosionen vermeiden will.

Ich möchte noch besonders darauf aufmerksam machen, dass man mit dieser Methode einen nicht geringen Fehler dadurch vermeidet, dass die erhitzte Flüssigkeit nicht durch Quecksilber, sondern durch kältere Schichten derselben Substanz abgesperrt wird. Das ist von besonderer Wichtigkeit; denn in vielen Fällen findet unter hohem Drucke eine chemische Einwirkung auf das gewöhnlich gebrauchte Quecksilber statt, was eine unvermeidliche Verunreinigung verursacht, und es ist bereits bekannt, welchen grossen Einfluss schon sehr geringe Verunreinigungen auf den kritischen Druck ausüben. Dieses Einflusses wegen muss man eben bei der Anfüllung der Versuchsröhre darauf achten, die letztere luftfrei zu erhalten.

Bevor ich die Resultate meiner Beobachtungen angebe, will ich noch darauf aufmerksam machen, dass man die kritischen Drucke einiger stabiler Verbindungen, welche genau zu bestimmen nach obigem leicht gelingt, als Ausgangspunkt zur Bestimmung höherer Druckwerte benutzen kann, ebenso wie man mit Wasser- oder Anilin-Dampf u. s. w. die entsprechende Temperatur bestimmt.

Bevor ich die endgültigen kritischen Temperaturen und Drucke der von mir untersuchten Substanzen angebe, sei mir erlaubt eine Reihe von Beobachtungen über den kritischen Drück von *p*-Xylol ausführlicher zu beschreiben.

p-Xylol.

Das Röhrchen c. war mit einem Präparat von Landolt und Jahn angefüllt.

a.	b.	c.
34·5	34·8	35·0
34·5	34·7	34·9
34·6	34·9	34·9
34·5	34·7	34·7
34·6	34·8	34·8
34·5	34·7	34·8
34·9	34·7	35·0
34·9	34·8	35·0
34·8	34·8	
34·8	34·9	
34·9		
34·7		
34·7		
34·68	34·78	34·89

Das Mittel dieser Beobachtungen beträgt 34·78.
Addiert man die entsprechende Korrektion des Manometers 0·21,
so bekommt man den kritischen Druck des *p*-Xylol = 34·99.

Die Resultate der Beobachtungen.

Name der Substanz	Kritische Temperatur		Kritischer Druck		Bemerkungen[1])
Pentan	187·1	(15)[2])	33·3	(22)	
Hexan	234·5	(15)	30·0	(22)	$\vartheta = 250{\cdot}3$ Pawlewski
Oktan	296·4	(18)	25·2	(17)	
Dekan	330·4	(16)	21·3	(20)	
Amylen	208·0	(12)	—		$\vartheta = 210$ Pawlewski
Hexylen	243·5?		—		Die Flüssigkeit bräunt sich, die kritische Temperatur steigt, die niedrigste Temperatur ist daher die wahrscheinlichste.
Oktylen	304·8	(16)	—		
Diamylen	zwischen 341° und 342°		—		Die Flüssigkeit ist gelb geworden; die kritische Temperatur fällt.
Benzol	290·5	(12)	50·1	(18)	$\vartheta = 280{\cdot}6 : \pi = 49{\cdot}5$ Sajontschewski $\vartheta = 291{\cdot}5 : \pi = 60{\cdot}5$ Ramsay $\vartheta = 288{\cdot}5 : \pi = 47{\cdot}9$ Young $\vartheta = 291{\cdot}7$ Dewar $\pi = 46{\cdot}4$ Guldberg
Toluol	320·6	(16)	41·6	(19)	$\vartheta = 320{\cdot}8$ Pawlewski
Äthylbenzol	346·4	(17)	38·1	(19)	
o-Xylol	358·3	(17)	36·9	(34)	
p-Xylol	344·4	(16)	35·0	(31)	
m-Xylol	345·6	(12)	35·8	(27)	
Propylbenzol	365·6	(18)	32·3	(20)	
Isopropylbenzol	362·7	(22)	32·2	(23)	
Mesitylen	367·7	(17)	33·2	(17)	Die Flüssigkeit bräunt sich ein wenig; die kritischen Daten bleiben aber konstant.
Pseudokumol	381·2	(18)	33·2	(21)	
Isobutylbenzol	377·1	(17)	31·1	(18)	
Cymol	378·6	(18)	28·6	(21)	
Chlorbenzol	362·2	(12)			$\vartheta = 360{\cdot}55$—$360{\cdot}8$ Young.

Diskussion der Resultate.

Die allgemeine Zustandsgleichung von van der Waals in Bezug auf das Volumen v entwickelt lautet:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0.$$

R hat den Wert $\alpha\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)$,

p_0 und v_0 Druck und Volumen des Gases bei 0°,

p „ v „ „ „ „ „ „ „ „ T^0 (in absol. Zählung),

[1]) Hier bedeutet ϑ die kritische Temperatur und π den kritischen Druck.

[2]) In den Klammern ist die Zahl der Beobachtungen angegeben.

α bedeutet den wahren Ausdehnungskoëffizienten,

b „ das Vierfache des Molekularvolumens, welches von der ponderablen Materie eingenommen wird,

a „ die spezifische Anziehung zwischen den Molekeln.

Der kritische Zustand charakterisiert sich nach van der Waals dadurch, dass die drei Wurzeln der Gleichung untereinander gleich werden, während sie unterhalb des kritischen Zustandes drei verschiedene reelle Werte, über demselben nur einen reellen besitzen. Bezeichnet man in der obigen Gleichung die kritischen Werte von p, v und T mit π, φ und ϑ, so ergiebt sich:

$$1.\quad \varphi = 3b,$$

$$2.\quad \pi = \frac{a}{27b^2},$$

$$3.\quad \vartheta = \frac{a}{27(1+\alpha)(1-b)\cdot\alpha b}.$$

Durch diese Gleichungen lassen sich die Werte b und a wie auch das kritische Volumen φ in den beobachteten Konstanten des kritischen Zustandes ausdrücken.

Aus den Gleichungen (2) und (3) ergiebt sich:

$$b^3 - b^2 + \frac{2184\pi + \vartheta}{27\pi\,.\,\vartheta}\cdot b - \frac{1}{27\pi} = 0.$$

Auf Grund dieser Formel habe ich die kritischen Molekularvolumina, d. h. diejenigen Werte von b, welche aus der van der Waalsschen Gleichung für den kritischen Punkt sich ergeben, berechnet und folgende Werte erhalten:

	b. (mit 100000 multipliziert)	Differenz
Pentan	653	
		163
Hexan	816	
		$292 = 2 \times 146$
Oktan	1108	
		$313 = 2 \times 157$
Dekan	1421	
		Mittel = 155·3.

Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entspricht angenähert dieselbe Zunahme der Grösse b.

Bei den Benzolderivaten gelten diese Beziehungen nicht:

	b.	Differenz
Benzol	532	
		152
Toluol	684	
		101
Äthylbenzol	785	
		186
Propylbenzol	971	

Beim Übergang des Benzols in Toluol ist die Differenz angenähert derjenigen gleich, welche für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe ge-

funden worden sind; die Substitution eines Wasserstoffatomes in der Seitenkette bedingt dagegen Differenzen, welche verschieden von denselben sind. Im allgemeinen wird das Molekularvolumen in hohem Grade von der Konstitution beeinflusst.

Berechnet man die Konstante *b* der stellungsisomeren Verbindungen, so erhält man:

	b.		b.		b.
o-Xylol	829	*m*-Xylol	839	*p*-Xylol	857
Toluol	684	Toluol	684	Toluol	684
	145		155		173

Es ergiebt sich also, dass der Einfluss einer in Benzolkern substituierten Gruppe auf das Molekularvolumen ein je nach der Stellung verschiedener ist, und dass die Abweichungen mit der Konstitution in bestimmter Beziehung stehen. Tritt nämlich eine Methylgruppe in Orthostellung zu einer schon vorhandenen, so ist der Einfluss kleiner als bei der Bildung der Metaverbindungen und bei dieser wieder kleiner als bei den Paraverbindungen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Resultat der Untersuchungen von Neubeck[1]) und Feitler[2]) über Molekularvolumina bei verschiedenen Temperaturen, soweit sich diese Untersuchungen auf isomere Verbindungen beziehen, überein.

Landolt und Jahn haben gezeigt[3]), dass Substitutionen bei gleicher relativer Stellung der Substituenten im Benzolring immer dieselbe Zunahme der Molekularrefraktionen bedingen. Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei dem Molekularvolumen, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem letzteren die Differenzen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sich verkleinern. Ersetzt man z. B. ein Wasserstoffatom in Propylbenzol durch eine Methylgruppe in Parastellung, so ergiebt sich eine Differenz für das Molekularvolumen, welche kleiner als die zwischen die Molekularvolumina von Paraxylol und Toluol ist:

	b.
Cymol	1133
Propylbenzol	971
	162.

Ganz dasselbe ergiebt sich bei dem Vergleich des Mesitylen und des Pseudokumol mit Toluol.

Tritt eine Änderung der Konstitution in der Seitenkette ein, so bleibt das Molekularvolumen unverändert:

	b.
Propylbenzol	971
Isopropylbenzol	968.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 649. 1887.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 66. 1889.
[3]) Diese Zeitschr. **10**, 289.

Ebenso wie man die Konstanten a und b der van der Waals-schen Zustandsgleichung aus den kritischen Daten berechnen kann, so lassen sich umgekehrt die letzteren aus den Abweichungen von den Gasgesetzen berechnen. Vergleicht man die von mir direkt beobachteten kritischen Daten mit den theoretischen nach der Formel von van der Waals durch E. Heilborn[1]) berechneten, so ergiebt sich:

	Kritische Temperatur		Kritischer Druck	
	beob.	ber.	beob.	ber.
o-Xylol	631·3	630·7	36·93	37·0
p-Xylol	617·4	616·6	34·96	35·9
m-Xylol	618·6	617·8	35·75	36·0
Cymol	651·6	654·4	28·61	29·1
Isopropylbenzol	635·7	620·2	32·21	31·8
Toluol	—	—	41·57	40·1

Die Übereinstimmung ist eine überaus befriedigende.

Durch die Verbindung der van der Waalsschen Formel mit der Ausdehnungsformel von Mendelejew haben Thorpe und Rücker[2]) folgende Beziehung aufgestellt:

$$\vartheta = \frac{T.V_t - 273}{2(V_t - 1)},$$

wo V_t das Volum bei t^0 (in absoluter Zählung), ϑ die kritische Temperatur und T die Temperatur t in absoluter Zählung ist.

Die auf diese Weise durch Bartoli und Stracciati berechneten kritischen Temperaturen (citiert bei Heilborn)[3]) stimmen mit den wirklich beobachteten nur in grober Annäherung überein:

beob.	ber.	Differenz in %
460·1	456·1	0·9
507·5	522·3	2·9
569·4	586·3	2·9
603·4	633·5	5·0

Dieses Resultat bestätigt die Einwendungen, welche Avenarius gegen diese Gleichung erhoben hat[4]); er machte eben darauf aufmerksam, dass die der Ableitung zu Grunde liegende Formel von Mendelejew nur für begrenzte Temperaturgebiete ausreicht.

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 601.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1884, 135; Ostwald, Lehrb. I. 2. Aufl. S. 400.

[3]) Diese Zeitschr. **7**, 601.

[4]) Journ. der russ. chem. Ges. **16**, citiert bei Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem. I. 2. Aufl. S. 242.

Stellt man die kritischen Temperaturen und Drucke der Paraffine zusammen, so erhält man:

	krit. Temp.	Differenz	krit. Druck	Differenz
Pentan	187·1		33·31	
		+ 47·4		— 3·3
Hexan	234·5		29·99	
		+ 2 × 31·0		— 2 × 2·4
Oktan	296·4		25·20	
		+ 2 × 17·0		— 2 × 1·9
Dekan	330·4		21·31	

Es entsprechen also gleiche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung bestimmten Unterschieden in den kritischen Daten; die kritischen Temperaturen nehmen mit einer Zunahme von CH_2 zu, die Drucke ab. Diese Differenzen sind nicht konstant, sondern sie nehmen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Vergleicht man ferner die kritischen Daten der Benzolderivate, so erhält man:

	krit. Temp.	Differenz	krit. Druck	Differenz
Benzol	290·5		50·07	
		+ 30·1		— 8·5
Toluol	320·6		41·57	
		+ 25·8		— 3·4
Äthylbenzol	346·4		38·13	
		+ 19·2		— 5·9
Propylbenzol	365·6		32·28	

Auch hier also zeigt sich dieselbe Beziehung. Eine Ausnahme bildet der kritische Druck des Äthylbenzols; die Differenz zwischen Äthyl- und Propylbenzol ist grösser als die zwischen Toluol und Äthylbenzol.

Substituiert man ein weiteres Wasserstoffatom im Benzolkern durch einen Alkoholrest, so ist der Einfluss des letzteren ein verschiedener, je nach der Stellung, die er zu einem schon vorhandenen einnimmt:

	krit. Temp.	krit. Druck		krit. Temp.	krit. Druck		krit. Temp.	krit. Druck
o-Xylol	358·6°	36·93	*m*-Xylol	345·6°	35·75	*p*-Xylol	344·4°	34·96
Toluol	320·6°	41·57	Toluol	320·6°	41·57	Toluol	320·6°	41·57
	+ 38·0°	— 4·6		+ 25·0	— 5·8		+ 23·8	— 6·6

Diese Unterschiede verschwinden mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, so sind die kritischen Daten des Mesitylens annähernd gleich denen des Pseudokumols; ganz dasselbe ergiebt sich beim Vergleich des Propylbenzols und Isopropylbenzols.

Es ist von Interesse hervorzuheben, dass dieselbe Beziehung auch zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderung besteht; auch dort sind — wie bei den Beobachtungen des Herrn Prof. Ostwald sich ergeben hat[1]) — die Unterschiede für die Gruppe CH_2 nicht konstant, sondern um so schneller verschwindend, je zusammengesetzter die Ionen sind.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 849.

Guye[1]) hat mit dem Namen „kritischer Koëffizient" das Verhältnis von der kritischen Temperatur (in absoluter Zählung) und dem kritischen Druck bezeichnet und gezeigt, dass dieser Koëffizient der Molekularrefraktion proportional ist.

Ist Θ = kritische Temperatur,

π = „ Druck,

$MR^2 = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ für Strahlen von unendlich langer Wellenlänge

und $k = \frac{\Theta + 273}{\pi}$,

so ist $k.f = MR^2$,

wo f ein konstanter Faktor ist.

Guye hat diese Beziehungen an den vorhandenen experimentellen Bestimmungen geprüft, wobei er das dispersionsfreie Brechungsvermögen mit Hilfe der Cauchyschen Formel berechnet hat; es ergaben sich für f Werte, welche als konstant zu betrachten sind, sie betragen im Mittel 1·8. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass diejenigen Gesetzmässigkeiten, die für die Molekularrefraktionen aufgefunden worden sind, auch für den „kritischen Koëffizienten" zutreffen müssen. — Da Landolt und Jahn die Dielektrizitätskonstanten und damit die Molekularrefraktionen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge an denselben Substanzen bestimmt haben, deren kritische Daten ich nachher zu ermitteln hatte, so ist es von Interesse diese Frage näher zu untersuchen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte unter MR^2 die von Landolt und Jahn angegebenen Molekularrefraktionen, unter k die kritischen Koëffizienten, aus meinen Versuchen berechnet und unter f der Faktor der untersuchten Substanzen, welcher nach Guye konstant bleiben müsste:

	MR^2	k	f
Hexan	28·62	16·92	1·69
Oktan	38·19	22·56	1·69
Dekan	47·46	28·32	1·68
Benzol	25·16	11·25	2·24
Toluol	33·20	14·28	2·32
Äthylbenzol	38·86	16·24	2·39
o-Xylol	41·52	17·09	2·43
p-Xylol	35·65	17·66	2·02
m-Xylol	37·82	17·30	2·19

[1]) Archives phys. nat. (3) **23**, 197. 1890. Thèses présentés à la faculté de sciences de Paris. 1891. Ostwald, Lehrbuch der Chemie I. 2. Aufl. 458.

	MR^2	k	f
Propylbenzol	43·03	19·78	2·18
Isopropylbenzol	43·57	19·74	2·21
Mesitylen	41·89	19·30	2·50
Pseudokumol	43·28	19·68	2·20
Isobutylbenzol	47·55	20·92	2·27
Cymol	45·33	22·76	1·99

Wie man sieht, ist der Faktor f bei den Paraffinen konstant, und zwar beträgt er im Mittel 1·686. Der Wert von f aber bei den aromatischen Verbindungen differiert beträchtlich von dem der Paraffine und schwankt zwischen 1·99 und 2·5.

Was den kritischen Koëffizienten k betrifft, so ist derselbe bei den Paraffinen von rein additivem Charakter, wie man aus der folgenden Zusammenstellung sieht:

	k	Differenz
Hexan	16·92	
		$5·68 = 2 \times 2·84$
Oktan	22·60	
		$5·72 = 2 \times 2·86$
Dekan	28·32	
		Mittel 2·85

Bei den aromatischen Verbindungen zeigt sich der kritische Koëffizient konstitutiv; die regelmässigen Beziehungen aber, welche nach Landolt und Jahn für die Molekularrefraktion der Benzolderivate sich ergeben haben, kommen dem kritischen Koëffizienten nicht zu.

Zuletzt möchte ich noch an der Hand der erhaltenen Zahlen die Gültigkeit des Pawlewskischen Satzes, dass die kritischen Temperaturen homologer Verbindungen sich von ihren Siedetemperaturen um eine konstante Differenz unterscheiden, für die von mir untersuchten Körper prüfen.

In der folgenden Tabelle sind die Differenzen $\vartheta - t$, welche nach Pawlewski konstant sein sollen, zusammengestellt:

	$\vartheta - t$
Pentan	159·1
Hexan	166·1
Oktan	172·9
Dekan	172·9
Benzol	210·5
Toluol	210·5
Äthylbenzol	212·4
o-Xylol	215·3
p-Xylol	206·4
m-Xylol	207·1
Propylbenzol	208·6
Isopropylbenzol	209·7
Mesitylen	205·7
Pseudokumol	211·4
Isobutylbenzol	210·1
Cymol	203·6

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen, dass das Gesetz von Pawlewski für diese Stoffe nur in erster Annäherung gilt, was mit den Auseinandersetzungen des Herrn Prof. Ostwald[1]) übereinstimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Konstanten a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung, sowie das kritische Volumen der von mir untersuchten Substanzen angegeben. Die Grösse b ist nicht nach der angenäherten Formel

$$b = \frac{a\vartheta}{8\pi},$$

mit welcher, nebenbei bemerkt, sehr übereinstimmende Resultate sich ergeben haben, berechnet, sondern nach der oben abgeleiteten Gleichung:

$$b^3 - b^2 + \frac{2184\pi + \Theta}{27 . \pi\Theta} - \frac{1}{27\pi} = 0.$$

Das kritische Volumen φ und die Konstante a sind aus den Gleichungen

$$\varphi = 3b \quad \text{und} \quad \pi = \frac{a}{27b^2}$$

ermittelt worden.

Name der Substanz	φ	a	b
Pentan	0·01958	0·03829	0·00653
Hexan	0·02449	0·05395	0·00816
Oktan	0·03324	0·08351	0·01108
Dekan	0·04264	0·11624	0·01421
Benzol	0·01596	0·03827	0·00532
Toluol	0·02051	0·05244	0·00684
Äthylbenzol	0·02354	0·06339	0·00785
o-Xylol	0·02487	0·06852	0·00829
p-Xylol	0·02572	0·06945	0·00857
m-Xylol	0·02517	0·06795	0·00839
Propylbenzol	0·02912	0·08212	0·00971
Isopropylbenzol	0·02904	0·081472	0·00968
Mesitylen	0·02836	0·08012	0·00945
Pseudokumol	0·02901	0·08396	0·00967
Isobutylbenzol	0·03098	0·08947	0·01033
Cymol	0.03400	0·09921	0·01133

Am Schlusse sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ostwald, für die Anregung, wie für das überaus freundliche Interesse, das er mir während der experimentellen Durchführung dieser Arbeit zu teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie I, 2. Aufl. S. 341.

Leipzig, Phys.-chem. Laboratorium, März 1893.

Über graphochemisches Rechnen.

Teil V:

Zur Graphochemie der Röstreaktionsarbeit bei der Bleigewinnung.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 2 Textfiguren.)

1. Das Röstgut.

Das Blei wird hüttenmännisch auf drei verschiedenen Wegen gewonnen, die man 1. als Röstreaktionsarbeit, 2. als Röstreduktionsarbeit und 3. als Niederschlagsarbeit bezeichnen kann. (Vgl. die Metallhüttenkunde von Balling 1885, sowie Graham-Otto, anorganische Chemie und den Anhang über Metallgewinnung von Dr. Kollbeck in der technischen Chemie von Prof. Ost, 1893, desgl. die chemische Technologie von Wagner-Fischer.) Hier soll uns nur die Röstreaktionsarbeit beschäftigen, bei der man als Unterabteilungen das Kärnthner, das englische, das französische und das Tarnowitzer Verfahren unterscheidet.

Der Ausgangsstoff für die Bleigewinnung ist fast ausschliesslich der Bleiglanz, der der Formel PbS entspricht. Das Material des technischen Betriebes hat natürlich nicht diesen Grad der Reinheit, aber wir müssen von den „Verunreinigungen“ des Bleiglanzes, sowie von allen Verlusten an Blei während des Betriebes zunächst absehen, um unserer Betrachtung eine gewisse Einfachheit zu sichern, und es ist ja auch gerade für die Röstreaktionsarbeit ein möglichst reiner Bleiglanz eine notwendige Bedingung. Der Bleiglanz soll namentlich kieselsäurefrei sein und auch keine anderen Schwefelmetalle enthalten.

Der Bleiglanz wird, wie andere sulfidische Erze, für die eigentliche Verarbeitung erst (bei Dunkelrotgluthitze) einem vorbereitenden Rösten unterworfen und zwar bei Schliechform im Flammofen. Beim Rösten geht das PbS teilweise in $PbSO_4$ und PbO über. Bei einem Gehalt von mehr als 4 % SiO_2 bildet sich übrigens beim Rösten auch ein leicht schmelzbares Bleisilikat, das durch Umhüllung der Erzteilchen diese den weiteren Einwirkungen entzieht und zu Bleiverlusten Veranlassung giebt. Wir müssen jedoch, wie erwähnt, von solchen Nebenvorgängen absehen.

Da der Grad der Abröstung von Fall zu Fall verschieden ist, muss der allgemeine Ausdruck des Röstguts algebraisch geschrieben werden

$$m PbS + n PbSO_4 + p PbO.$$

Es handelt sich also bei dem Röstgut um die Beziehungen von drei voneinander unabhängigen Werten.

Nun lassen sich zwar auch die Beziehungen von drei unabhängigen Veränderlichen in der Ebene graphisch darstellen, wie ich es auf Grund der freundlichen Anregung und der Ratschläge von Herrn Prof. Ostwald in der vorhergehenden Mitteilung ausgeführt habe. Hier aber genügt es, bei dem einfacheren Verfahren zu bleiben. Da es nämlich nur auf das Verhältnis der Werte m, n und p ankommt, so kann man im Sinne der Zonenkoordinaten einen derselben, etwa p, konstant setzen und die beiden anderen m und n als die Axenwerte, als die Koordinaten ansehen. Unter Umständen wird man bei diesem Verfahren allerdings zur Vermeidung von Brüchen bei der Molekelanzahl die erhaltene Gleichung entsprechend erweitern müssen.

Da zur Bildung von $1\,SO_2$ zwei Atome O notwendig sind, so wählen wir für die Konstante p den Wert 2.

2. Die Vorgänge bei der Bleibildung.

Die Bestandteile des Röstguts wirken verändernd aufeinander ein, wenn der Grad der Wärme höher gesteigert wird als während der Röstung. Die Qualität der Umsetzung ist nach den Wärmegraden verschieden. Es bildet sich entweder

1. Pb, Pb_2S und SO_2 oder
2. Pb, PbO und SO_2.

I. Die Umsetzung der ersten und der zweiten Art hat einen gemeinschaftlichen Grenzfall. Wenn nämlich im ersten Fall die Bildung von Pb_2S und im zweiten Fall die Bildung von PbO unterbleibt, so werden die Qualitäten der beiden Umsetzungen einander gleich. Es entsteht dann bei dem Vorgang einfach nur Pb und SO_2. Dies ist offenbar der Hauptgrenzfall, der bei der Röstreaktionsarbeit zu erstreben ist. Die Bedingungsgleichung für denselben ist leicht zu ermitteln. Da der Grad der Abröstung, wie bemerkt, von Fall zu Fall verschieden ist, so müssen wir natürlich die Umsetzungsgleichung algebraisch schreiben

$$m PbS + n PbSO_4 + p PbO = u Pb_2 + w SO_2 \qquad (I)$$

Zwischen den Quantitätsfaktoren m, n, p, u und w ergeben sich hieraus die drei folgenden Bedingungsgleichungen:

1.	für *Pb*	$m + n + p = 2u$	(II)
2.	für *S*	$m + n = w$	(III)
3.	für *O*	$4n + p = 2w.$	(IV)

Fassen wir nunmehr m, n und p als gegeben, dagegen u und w als unbekannt auf, so können natürlich die drei voneinander unabhängigen Bestimmungsgleichungen mit nur zwei Unbekannten einzig in dem Falle nebeneinander bestehen, dass m, n und p der folgenden Bedingungsgleichung genügen, die leicht abzuleiten ist:

$$2m - 2n - p = 0. \qquad (V)$$

Die hier vorliegende Notwendigkeit, dass die Quantitätsfaktoren der Beschickung eine bestimmte Bedingungsgleichung erfüllen müssen, tritt immer ein, wenn die Anzahl der beteiligten Grundstoffe um eins grösser ist als die Anzahl der entstehenden Stoffe. Ebenso ist es bei den beiden anderen hier zu untersuchenden Grenzfällen.

Für die graphische Darstellung der obigen Gleichung in der Ebene setzen wir den Wert p, wie schon oben erwähnt wurde, $= 2$ und erhalten so

$$m - n = 1. \qquad (VI)$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung ergiebt die Gerade I in der Figur 1.

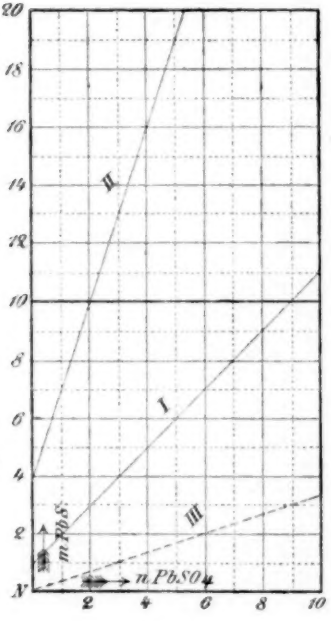


Fig. 1.

Graphische Darstellung des doppelten Spielraums in der molekularen Zusammensetzung des Röstgutes.

II. Die Umsetzung der ersten Art kann im Grenzfall auch noch so erfolgen, dass kein *Pb*, kein metallisches Blei entsteht, sondern nur Pb_2S und SO_2. Auch für diesen Sonderfall lässt sich leicht die Bedingungsgleichung ableiten. Es sei

$$mPbS + nPbSO_4 + pPbO = vPb_2S + wSO_2. \qquad (VII)$$

Daraus folgt:

1.	für *Pb*	$m + n + p = 2v$	(VIII)
2.	für *S*	$m + n = v + w$	(IX)
3.	für *O*	$4n + p = 2w$	(X)

Auch hier sind die drei Gleichungen unabhängig voneinander und ihre gleichzeitige Geltung unterwirft die Werte m, n und p einer be-

sonderen Bedingungsgleichung, die leicht abzuleiten ist. Denken wir uns die Werte der mittleren Gleichung verzweifacht und um die der beiden anderen Gleichung vermindert, so ergiebt sich

$$m - 3n - 2p = 0. \qquad \text{(XI)}$$

Für $p = 2$ geht diese Gleichung über in

$$\frac{m}{4} - \frac{n}{4:3} = 1. \qquad \text{(XII)}$$

Diese Beziehung wird graphisch wiedergegeben durch die Gerade II der Fig. 1.

III. Eine entsprechende Betrachtung lässt sich für den dritten Grenzfall durchführen, nämlich für den Fall, dass bei der Umsetzung der zweiten Art im Sonderfall kein metallisches Blei, kein Pb entsteht, sondern nur PbO und SO_2. Mithin

$$mPbS + nPbSO_4 + pPbO = p'PbO + wSO_2. \qquad \text{(XIII)}$$

Bei dieser Umsetzung wird also die Menge des Bleioxyds gesteigert; $p' > p$. Das PbO des Röstgutes ist scheinbar an der Umsetzung nicht beteiligt. Es sagt jedoch die Anzahl der Moleküle einer Art über ihre Individualität nichts aus.

Für die einzelnen Grundstoffe gelten auf Grund der letzten Gleichung folgende Sondergleichungen und zwar

1. für Pb $\quad m + n + p = p'$ (XIV)
2. für S $\quad m + n = w$ (XV)
3. für O $\quad 4n + p = p' + 2w.$ (XVI)

In ähnlicher Weise wie vorhin ergiebt sich

$$3m - n = 0 \qquad \text{(XVII)}$$

Diese Gleichung enthält nicht den Wert p, gilt also für jeden Wert von p, mithin auch für $p = 2$. Die ihr entsprechende Gerade geht durch den Nullpunkt N des graphischen Feldes.

Gewisse Beschickungen sind also gleichwertig mit reinem PbO.

Das Röstgut kann aber auch, wie ein Blick auf das graphische Bild zeigt, einen Überschuss von $PbSO_4$ enthalten. Selbst wenn jedoch neben PbO noch überschüssiges (oder unzersetztes) $PbSO_4$ vorhanden ist, lässt sich keine weitere Umsetzung erzielen, da die beiden Stoffe PbO und $PbSO_4$ nicht aufeinander einwirken. Wenn der Betrieb sich diesem Zustand nähert oder wenn er ihn erreicht, dann wird natürlich die Hinzufügung eines besonderen Reduktionsmittels erforderlich. Als solches dient die Kohle.

Die französische Abart der Röstreaktionsarbeit geht gerade zu darauf aus, den Betrieb im Sinne des dritten Grenzfalls zu gestalten.

Es erweist sich jedoch ein Kohlezusatz auch bei den anderen Abarten der Röstreaktionsarbeit gegen Ende des Vorgangs in der „Pressperiode“ notwendig (vgl. Balling a. a. O.). Das so erhaltene „Pressblei“ ist weniger rein, weil die Kohle auch leicht beigemischte fremde Oxyde reduziert.

Ausser diesen drei Grenzfällen ist kein anderer möglich. Die Menge der SO_2 kann weder bei der Umsetzung der ersten Art noch bei der der zweiten Art gleich Null werden; denn im ersten Fall enthält keiner der beiden anderen entstehenden Stoffe Sauerstoff, im zweiten Falle keiner der beiden „Endstoffe“ Schwefel. Graphisch würde dies dadurch zum Ausdruck kommen, dass die Linien, die den Gleichungen jenes Falls $w = 0$ entsprechen, ganz ausserhalb des positiven Viertels des graphischen Feldes liegen.

IV. Von den Grenzfällen kann man nun leicht zu den Zwischenfällen übergehen, bei denen nicht zwei, sondern drei Endprodukte entstehen. Der Vollständigkeit wegen mögen hier auch noch die allgemeinen Gleichungen für die Umsetzungen der ersten und der zweiten Art aufgestellt werden:

1. $m\,PbS + n\,PbSO_4 + p\,PbO = u\,Pb_2 + v\,Pb_2S + w\,SO_2$ (XVIII)
2. $m\,PbS + n\,PbSO_4 + p\,PbO = u'Pb_2 + p'\,PbO + w'\,SO_2$. (XIX)

Die Gleichung (XVIII) umfasst den Spielraum zwischen den Geraden I und II, (XIX) den zwischen I und III.

Wir hätten auch diese Gleichungen zum Ausgangspunkt wählen und daran die Grenzfallbetrachtung anschliessen können. Es würde das dem Verfahren entsprechen, das ich in den früheren Mitteilungen befolgt habe. Das neue Verfahren ist wohl etwas bequemer.

Die Notwendigkeit, das allgemeine Verfahren anzuwenden, tritt erst ein, wenn man das graphische Bild so weit vervollständigen will, dass man die Einzelfälle der allgemeinen Umsetzungsgleichung vollständig daraus ablesen kann, wenn man sich also nicht bloss mit den Beschickungswerten m, n und p begnügen will, sondern auch die Quantitätsfaktoren der entstehenden Stoffe aus dem graphischen Felde ablesen will.

Immerhin mögen hier noch die Bedingungsgleichungen zwischen den molekularen Faktoren der beiden obigen Gleichungen ihren Platz finden:

1.
$$\begin{cases} m+n+p = 2u+2v & \text{(XX)} \\ m+n \quad\;\; = \quad\;\; v+w & \text{(XXI)} \\ 4n+p = \quad\;\; 2w. & \text{(XXII)} \end{cases}$$

$$2.\quad \begin{cases} m+n+p = 2u+p' & \text{(XXIII)} \\ m+n \quad\;\; = \quad\;\; w' & \text{(XXIV)} \\ 4n+p = \quad p'+2w'. & \text{(XXV)} \end{cases}$$

3. Das graphoprozentische Feld.

I. Die Anwendung des molekularen Massstabes für die graphochemische Betrachtung leidet hier und in anderen Fällen an dem Übelstande, dass der sich im graphischen Felde ergebende Spielraum für gewisse Umsetzungen nach einer Seite hin unbegrenzt ist. Deshalb empfiehlt es sich die in molekularer Währung durchgeführte Betrachtung durch eine Umrechnung für das graphoprozentische Feld, das völlig begrenzt ist, zu vervollständigen.

In Teil II der Abhandlung über graphochemisches Rechnen habe ich bereits den Nachweis geführt, dass auch im graphoprozentischem Felde die Grenzfallbedingungen durch gerade Linien dargestellt werden, und wir können uns der dort entwickelten Formeln bedienen, um die Umrechnung zu bewirken, indem wir den dort eingeführten allgemeinen Grössen die hier notwendige besondere Bedeutung beilegen, die sich aus der folgenden Aufstellung ergiebt:

		PbS	$PbSO_4$	PbO
Molekelzahl:		m	n	p
Molekel-gewicht	in Symbolen:	d	e	f
	in Zahlen:	239	303	223
Prozente:		x	y	z.

Die allgemeine Form einer Grenzfallbedingung für ternäre Beschickungen ist

$$am+bn+cp=0. \qquad \text{(XXVI)}$$

Es bedeuten darin a, b und c Zahlenwerte, die durch die Natur des chemischen Vorgangs bestimmt sind. Der Vergleich mit den Gleichungen (V), (XI) und (XVII) für die drei Grenzfälle ergiebt leicht für a, b und c die hier massgebenden besonderen Werte:

	a	b	c
Grenzfall I	2	−2	−1
„ II	1	−3	−2
„ III	3	−1	0

Die Umrechnung der Grenzfallgleichungen auf das graphoprozentische Feld erfolgt unter Einführung einer Hilfsunbekannten h vermittelst der zusammengesetzten Gleichung:

$$\frac{md}{x} = \frac{ne}{y} = \frac{pf}{z} = h. \qquad \text{(XXVII)}$$

Es ergiebt sich, wie in Teil II durchgeführt ist, die Gleichung

$$\frac{ax}{d} + \frac{by}{e} + \frac{cz}{f} = 0. \qquad \text{(XXVIII)}$$

Als Nebengleichung gilt

$$x + y + z = 100. \qquad \text{(XXIX)}$$

An Stelle der Buchstaben a, b, c führen wir jetzt die oben angegebenen Werte ein, lassen jedoch der Bequemlichkeit wegen für die Molekulargewichte die Buchstabenbezeichnung stehen:

$$\text{Grenzfall I} \quad \frac{2x}{d} - \frac{2y}{e} - \frac{z}{f} = 0 \qquad \text{(XXX)}$$

$$\text{„ II} \quad \frac{x}{d} - \frac{3y}{e} - \frac{2z}{f} = 0 \qquad \text{(XXXI)}$$

$$\text{„ III} \quad \frac{3x}{d} - \frac{y}{e} = 0 \qquad \text{(XXXII)}$$

Es bliebe uns jetzt nur noch übrig, eine der drei Veränderlichen herauszuschaffen. Wir wählen z und hätten also dafür den Wert $(100 - x - y)$ einzusetzen.

Wir können aber auch auf anderem Wege vorgehen und aus den Gleichungen (XXVIII) und (XXIX) eine allgemeine Formel ableiten, die für alle ähnlichen Fälle zu gebrauchen ist. Sie lautet

$$\frac{x(cd - af)}{100\,cd} + \frac{y(ce - bf)}{100\,ce} = 1. \qquad \text{(XXXIII)}$$

Setzen wir für die Buchstaben a bis f die entsprechenden Sonderwerte ein, so erhalten wir die drei folgenden Gleichungen:

$$\text{Grenzfall I} \quad \frac{x}{23900:685} - \frac{y}{30300:143} = 1 \qquad \text{(XXXIV)}$$

$$\text{Grenzfall II} \quad \frac{x}{47800:701} - \frac{x}{20200:21} = 1 \qquad \text{(XXXV)}$$

$$\text{Grenzfall III} \quad \frac{3x}{239} - \frac{y}{303} = 0. \qquad \text{(XXXVI)}$$

Die Übereinstimmung der Auswertung auf dem allgemeinen und dem besonderen Wege ergiebt eine Probe für die Richtigkeit der Rechnung.

II. Über die Einzeichnung der Geraden, die durch diese Gleichungen vorgestellt werden, ist folgendes zu bemerken. Nur die Abschnitte auf der x-Axe sind für die Einzeichnung von Fall I und II zu

empfehlen. Die dafür notwendige Ausführung der Division ergiebt: 34·89 bezw. 68·19. Die beiden anderen Axenabschnitte bei Fall I und II gehören dem negativen Teile der y-Axe an und würden dem Zeichenfeld eine sonst unnötige Ausdehnung geben. Deshalb setzen wir für y in die beiden ersten Gleichungen je einen beliebigen positiven Wert ein und berechnen die bezüglichen zugehörigen Werte von x. Es empfiehlt sich hier wie auch für die dritte Gleichung den Wert $y = 101$ zu setzen, um die Zahlenrechnung einfacher zu gestalten.

Die Gerade, die durch die dritte Gleichung dargestellt wird, geht, wie aus ihrer Form ersichtlich ist, durch den Nullpunkt des Feldes.

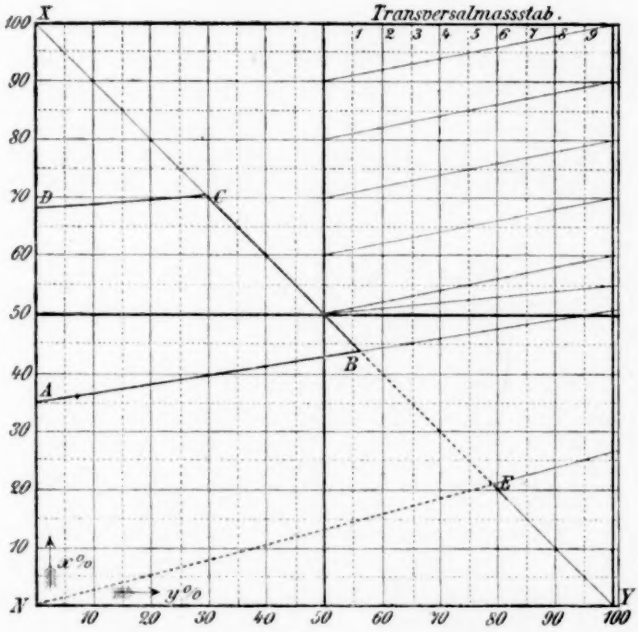


Fig. 2.

Graphoprozentische Darstellung des doppelten Spielraums.

So erhalten wir die Geraden AB für Fall I, CD für II und EN für III. Die Abgrenzung nach der dritten Richtung ist stets dadurch gegeben, dass für $z = 0$ die Gleichung $x + y + z = 100$ übergeht in $x + y = 100$. Dadurch ergiebt sich eine Diagonale, die quer durch das graphoprozentische Feld hindurchläuft. Die Qualität bei der Umsetzung der ersten Art bestimmt also den Spielraum $ABCD$, die der zweiten Art den Spielraum $ABEN$. Die sechs Eckpunkte der beiden

Zwillingstrapezoïde stellen ganz besondere Fälle vor, von denen später die Rede sein wird.

Da das graphische Feld in kleinem Massstabe angelegt ist, so ist in die freie Ecke des Feldes ein sogenannter Transversalmassstab eingezeichnet, um die Abmessung bis zu jeder beliebigen vollen Einheit und einzelner halben Einheiten (natürlich unter Hundert) auszuführen.

4. Die Einzelvorgänge bei der Röstreaktionsarbeit.

I. Die algebraisch geschriebenen allgemeinen Umsetzungsgleichungen geben, wie schon in dem vorhergehenden Teil IV die Betrachtung über die englische Kupferarbeit zeigte, keinen Aufschluss über die Art und Weise, in der die einzelnen Bestandteile aufeinander einwirken. Für diesen Zweck müssen wir Einzelgleichungen aufstellen. Dieselben entsprechen den Eckpunkten des theoretisch gefundenen Spielraums.

Auch für diesen Fall ist das graphoprozentische Feld besser geeignet als das Feld mit molekularer Grundlage. Wenn wir beispielsweise die Anzahl p der PbO-Molekel konstant setzen, so ist dadurch der Fall ausgeschlossen, dass $p = 0$ wird. In dem graphoprozentischen Felde, in dem $x + y + z = 100$ ist, können wir auch diesen Fall, in dem $z = 0$ ist, zur Darstellung bringen, ebenso wie die beiden anderen, dass $x = 0$ oder $y = 0$ ist.

Dies Verfahren, eine Summe konstant zu setzen, lässt sich übrigens auch bei dem molekularen Massstabe zur Anwendung bringen, wie das von Kohlrausch[1]) in seiner sehr interessanten Abhandlung über die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser bereits geschehen ist.

II. Auf Grund der obigen Auseinandersetzungen ergiebt sich, dass die Punkte der x-Axe einer binären Beschickung von PbS und PbO, diejenigen der y-Axe einer Mischung von $PbSO_4$ und PbO entsprechen. Die Querlinie XY schliesslich stellt die PbO-freien Beschickungen von PbS und $PbSO_4$ dar. Der Nullpunkt N des graphischen Feldes stellt das reine PbO vor und hat also für die Umsetzung keine Bedeutung. Es sind deshalb von den Eckpunkten der beiden Spielraumtrapezoïde nur A, B, C, D und E zu betrachten. Die graphochemische Qualität, die jedem dieser Punkte zukommt, ergiebt sich aus der vorhergehenden Betrachtung, und wir können deshalb für jeden derselben die Umsetzungsgleichung ganz selbständig ableiten. In jedem Falle

[1]) Ann. der Physik u. Chemie 1891, **44**, 577—622. — Ber. der d. chem. Gesellsch. 1891, 3561—3575.

entstehen aus zwei Verbindungen zwei andere Stoffe. Es sind also vier Quantitätsfaktoren zu ermitteln. Da sich an dem Vorgang drei Grundstoffe beteiligen, so erhalten wir drei homogene Gleichungen mit vier Unbekannten. Ihr Zahlenverhältnis ist also eindeutig bestimmt. Die Quantitätsfaktoren sind übrigens bei der Einfachheit der Umsetzung meist schon ohne Rechnung zu erkennen. Die folgende Aufstellung gewährt eine Übersicht über die Ergebnisse.

$$
\begin{array}{lll}
A. & 2\,PbS + 4\,PbO & = 3\,Pb_2 + 2\,SO_2 \\
B. & PbS + PbSO_4 & = Pb_2 + 2\,SO_2 \\
E. & PbS + 3\,PbSO_4 & = 4\,PbO + 4\,SO_2 \\
C. & 3\,PbS + PbSO_4 & = 2\,Pb_2S + 2\,SO_2 \\
D. & 4\,PbS + 2\,PbO & = 3\,Pb_2S + SO_2.
\end{array}
$$

Diese Gleichungen gestatten übrigens eine sehr leichte Auswertung der Koordinaten der Eckpunkte.

Bei den beiden letzten Gleichungen ist eine Vereinfachung möglich. Wir können uns nämlich das Pb_2S entstanden denken aus Pb und überschüssigem PbS nach der Gleichung:

$$Pb_2 + 2\,PbS = 2\,Pb_2S.$$

Die Gleichung C lässt sich deshalb leicht zurückführen auf B, ebenso D auf A. Die Gleichung E entspricht einem Grenzzustand der französischen Röstreaktionsarbeit (vergl. Balling a. a. O.). Gewöhnlich begnügt man sich allerdings damit, einfach die beiden Gleichungen A und B anzuführen. Das Bild, das man so von dem Gesamtvorgang bekommt, ist jedoch ein höchst unvollkommenes. Im Unterschiede dazu giebt uns die graphochemische Behandlung des Gegenstandes auf Grund der allgemeinen Beziehung zwischen Qualität und Quantität ein volles und systematisches Bild von der Mannigfaltigkeit der bei dem Betriebe möglichen Vorgänge, natürlich ohne Rücksicht auf Nebenerscheinungen, die durch die „Verunreinigungen“ der Rohstoffe herbeigeführt werden können.

Da es für die Graphochemie zunächst wohl darauf ankommt, an Beispielen aus den verschiedensten Gebieten die allgemeine Bedeutung des Verfahrens zu zeigen, so muss der genauere Ausbau dieses und der früheren Beispiele der Folgezeit überlassen bleiben.

Berlin, Luisenstädtische Oberrealschule.

Über die Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren.

Von

Franz Paul Ebersbach.

In seiner im Jahre 1889 erschienenen Abhandlung „Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben" hat Herr Prof. Dr. W. Ostwald bereits die Untersuchungsresultate über die an einer Anzahl von Amidosulfonsäuren vorgenommenen Messungen veröffentlicht. Seit dieser Zeit ist zur Erforschung der Leitfähigkeit dieser Gruppe von Körpern wenig gethan worden, und habe ich auf Anregung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. W. Ostwald es unternommen, einige substituierte Anilinsulfonsäuren, sowie die Sulfonsäuren der isomeren Toluidine und Naphthylamine einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die erforderlichen Präparate stellte ich mit Ausnahme einiger Naphthylaminsulfonsäuren, die in der Farbenindustrie Verwendung finden und die ich im Rohzustande bezog, selbst dar.

Es sei mir gestattet, denen, welche mich durch Überlassung von Präparaten unterstützten, an dieser Stelle nochmals meinen Dank auszusprechen.

Was den technischen Teil meiner Arbeit anbelangt, so wurde darauf gesehen, die Substanzen im Zustande möglichster Reinheit zu erhalten. Dieselben wurden sämtlich bei 100 bis 130° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz in sogenannten Enten getrocknet und, da ich es vielfach mit schwerlöslichen Körpern zu thun hatte, direkt gewogen. Zur Kontrolle titrierte ich die bereiteten Lösungen mit Barytwasser, dessen Titer vor jeder Messung mit reiner Bernsteinsäure bestimmt wurde. Da verschiedene der zur Untersuchung gelangten Substanzen nach längerem Stehen der Lösung andere Werte ergaben, als bei der frischbereiteten Lösung zu beobachten waren, so habe ich immer darauf gesehen, etwa 10 Minuten nach erfolgter Lösung die Messung zu beginnen. Die Versuche selbst wurden nach der von Ostwald beschriebenen Methode mit der Wheatestoneschen Brücke bei 25° aus-

geführt, und die Bereitung der successiven Verdünnungen in der bekannten Weise direkt im Messgefäss besorgt. Um die Versuchsfehler möglichst zu verkleinern, bewirkte ich durch vorherige geeignete Stöpselung der Widerstände, dass die an der Messbrücke abzulesenden Werte sich möglichst zwischen den Zahlen 48 und 52 bewegten, und hielt ich den Strom nur für wenige Augenblicke geschlossen. In den angegebenen Tabellen wurden die von Ostwald gebrauchten Bezeichnungen beibehalten, und bezeichnen: v das Volumen der untersuchten Säurelösung in Litern, bezogen auf ein Grammmolekulargewicht, μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v, m das Verhältnis von molekularer Leitfähigkeit zur Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung, $100\,k = K$ die mit 100 multiplizierte Affinitätskonstante und μ_∞ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach der von Ostwald entwickelten Formel:

$$k = \frac{m^2}{(1-m)\,v} \qquad \text{oder} \qquad k = \frac{\mu_v{}^2}{(\mu_\infty - \mu_v)\,\mu_\infty \,.\, v}.$$

Substituierte Amidobenzolsulfonsäuren.

Die drei isomeren Amidobenzolsulfonsäuren wurden seinerzeit von Ostwald gemessen und dienen als Grundlage für die angestellten Betrachtungen.

Tab. 1. Methylanilinsulfonsäure $C_6H_4.\overset{1}{SO_3}H.\overset{4}{\overline{NH(CH_3)}}$.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	89·4	25·2	0·0666
256	118·8	33·5	0·0662
512	155.0	43·8	0·0666
1024	195·5	55·2	0·0665
2048	237·2	67·0	0·0664

$K = 0{\cdot}0665.$

Die Säure wurde nach Mundelius[1]) durch längeres Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin auf 210° in Form leicht löslicher farbloser Blättchen erhalten. Über ihre Konstitution findet sich in der Litteratur nichts Näheres angegeben, doch ist sie als ein Abkömmling der p-Amidobenzolsulfonsäure zu betrachten, und hat das in die Amidogruppe eingetretene Methyl eine Erhöhung der Konstante von 0·0581 auf 0·0665, also im Verhältnis von 1 : 1·4 bewirkt. Bei der von Ost-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1350.

wald untersuchten Methylbernsteinsäure wurde ein Wachsen des Wertes von 1 : 1·2 beobachtet.

Eine Dimethylanilinsulfonsäure, nach Smyths[1]) Vorschrift durch längeres Erhitzen von Dimethylanilin mit starker Schwefelsäure auf 180—190° in weissen Blättchen gewonnen, ergab:

Tab. 2. Dimethylanilinsulfonsäure $C_6H_4^{1}.SO_3H.N^{3}(CH_3)_2$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
16	26·3	7·4	0·0375
32	36·6	10·4	0·0374
64	50·6	14·3	0·0374
128	69·2	19·6	0·0373
256	93·6	26·5	0·0373
512	124·2	35·2	0·0373

$K = 0·0375$.

Die Säure leitet sich wahrscheinlich von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0·0185$) ab. Es haben die zwei eingetretenen Methylgruppen eine Vergrösserung der Konstante auf das Doppelte hervorgerufen.

Durch Behandeln des Kalksalzes der vorstehenden Dimethylanilinsulfonsäure mit Natriumnitrit in angesäuerter Lösung stellte ich nach den Angaben von Michler und Walder[2]) eine sehr leicht lösliche Nitrodimethylanilinsulfonsäure in Form schöner gelber Krystalle dar, welche ergab:

Tab. 3. Nitrodimethylanilinsulfonsäure $C_6H_3.SO_3H.NO_2.N(CH_3)_2$.

v	μ_v
32	82·9
64	85·9
128	87·4
256	88·8
512	89·6
1024	90·6

Durch Titration wurde nachgewiesen, dass thatsächlich Nitrodimethylanilinsulfonsäure vorlag. Da nun die Substanz betreffs ihrer Leitfähigkeit sich nicht wie eine Säure, sondern wie ein einbasisches Salz verhält, so liegt der Fall nahe, dass eine innere Vereinigung stattgefunden haben mag.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1237.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2176.

Eine Metanitranilinsulfonsäure stellte ich nach Posts[1]) Vorschrift durch längeres Erhitzen von Metanitranilin mit krystallisierter rauchender Schwefelsäure bei 160° dar. Dieselbe bildete ziemlich leicht lösliche schwachgelbe Prismen (aus übersättigter Lösung Blättchen) von süssem Geschmack und ergab:

Tab. 4. *m*-Nitranilinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
64	180·0	50·7	0·815
128	224·8	63·3	0·854
256	273·1	76·9	—
512	324·1	91·3	—

K = ca. 0·85.

Es ist anzunehmen, dass die Sulfongruppe in die *o*-Stellung getreten ist, und ergiebt sich auf *o*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}330$) bezogen eine Vergrösserung von 1 : 2·6. Die Konstante steigt mit wachsender Verdünnung; es zerfällt wahrscheinlich die Säure während des Untersuchens, wie aus der eintretenden Dunkelfärbung der Lösung zu schliessen ist, in ihre Komponenten.

Die Mono-, Di- und Tribromamidobenzolsulfonsäuren wurden bereits von Ostwald eingehend untersucht, und dabei gefunden, dass vor allem die Letzteren infolge weit vorgeschrittener Dissociation die Aufstellung einer eigentlichen Konstante nicht mehr ermöglichen. Auch eine von mir nach Schmitt[2]) durch Eintragen von zwei Molekülen Brom in eine Lösung von *p*-Amidobenzolsulfonsäure erhaltene Dibromamidobenzolsulfonsäure, welcher Zander[3]) die Konstitution $\overset{1}{S}O_3H.\overset{4}{N}H_2.\overset{3}{B}r.\overset{5}{B}r$ zuschreibt, ergab ähnliche Werte.

Tab. 5. Dibromamidobenzolsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{4}{N}H_2.\overset{3}{B}r.\overset{5}{B}r$.

v	μ_v
64	330·1
128	334·7
256	336·4
512	338·4
1024	338·4
2048	34·38

Die Leitfähigkeit der Säure erreicht bereits in einer Verdünnung von $^1/_{64}$-normal (stärkere Lösungen konnten nicht mit Genauigkeit

[1]) Lieb. Ann. **205**, 102. [2]) Lieb. Ann. **120**, 138.
[3]) Lieb. Ann. **198**, 16.

untersucht werden) einen dem Maximum nahekommenden Wert, und ist die Bestimmung einer Konstante unmöglich.

Durch Einleiten von zwei Molekülen Chlor in eine Lösung von *m*-Amidobenzolsulfonsäure gewann ich nach Beckurts[1]) Angaben eine Dichloramidobenzolsulfonsäure, deren Messung ergab:

Tab. 6. Dichloramidobenzolsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{SO_3H}.\overset{3}{NH_2}.Cl_2$.

$\mu_\infty = 354$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	130·1	36·7	0·16
256	158·4	44·7	0·14
512	189·2	53·4	0·12
1024	227·7	64·3	0·11
2048	268·5	75·8	0·12

$K = 0{\cdot}16$.

Da die Säure nach ihrer Bereitungsweise sich von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}0185$) ableitet, so hat der Eintritt von zwei Atomen Chlor eine Vergrösserung der Konstante auf den achtfachen Wert hervorgebracht.

Von Amidophenolsulfonsäuren standen mir in der Litteratur die Angaben über je einen Abkömmling des Ortho- und des Paraamidophenols zu Gebote. Durch direktes Sulfurieren von *o*-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure im Wasserstoffatom erhielt ich nach der von Post[2]) angegebenen Methode eine *o*-Amidophenolsulfonsäure von der Konstitution $\overset{1}{OH}.\overset{2}{NH_2}.\overset{4}{SO_3}H$ (Post) in Gestalt farbloser, sich an der Luft im feuchten Zustand schön dunkelrot färbender Rhomboëder. Die Säure ergab:

Tab. 7. *o*-Amidophenolsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{OH}.\overset{2}{NH_2}.\overset{4}{SO_3}H$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
64	26·5	7·4	0·00941
128	36·9	10·4	0·00942
256	51·0	14·4	0·00941
512	69·8	19·6	0·00940
1024	94·3	26·5	0·00939
2048	125·0	35·2	0·00935

$K = 0{\cdot}00941$.

Die gefundene Konstante kommt der der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}0185$) am nächsten, und drückt auch Post durch die Stellung

[1]) Lieb. Ann. **181**, 212. [2]) Lieb. Ann. **205**, 51.

1:2:4 aus, dass ein Abkömmling der *m*-Amidobenzolsulfonsäure vorliegt. Das in Parastellung zur Sulfongruppe getretene Hydroxyl hat eine Schwächung von 1:1·9 bewirkt. Bei der Paraoxybenzoësäure konstatierte Ostwald eine durch Parahydroxyl hervorgerufene Verkleinerung von 1:2·1.

Eine auffallend niedrige Konstante zeigt die nachstehende *p*-Amidophenolsulfonsäure, welche nach Posts[1]) Angaben durch Behandeln von *p*-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure in weissen glänzenden schwerlöslichen Nadeln gewonnen wurde und nach der angegebenen Konstitution 1:4:2 das Hydroxyl in Orthostellung zur Sulfongruppe hat. Es sind, da von *p*-Amidophenol ausgegangen wurde, nur die Stellungen 1:4:2 und 1:4:3 möglich. Die letztere als die richtige anzunehmen, liegt kein Grund vor, denn abgesehen von Posts Versuchen würde, auf Orthoamidobenzolsulfonsäure bezogen, eine Herabdrückung des Wertes von 1:400 stattgefunden haben. Es bleibt also nur die Stellung 1:4:2 übrig und hat, auf *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}0185$) bezogen, in diesem Falle das Orthohydroxyl eine Schwächung der Konstante von 1:22 hervorgerufen. Bei der *o*-Oxybenzoësäure bewirkte das Orthohydroxyl eine Vergrösserung von 1:17.

Tab. 8. *p*-Amidophenolsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{N}H_2.S\overset{2}{O}_3H.$

$\mu_\infty = 355.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	16·0	4·5	0·000831
512	22·4	6·3	0·000830
1024	31·3	8·8	0·000832

$K = 0{\cdot}000831.$

Es konnten bei dieser Säure höhere Verdünnungen nicht mit Genauigkeit untersucht werden.

Nach Kollrepps[2]) Verfahren stellte ich durch Behandeln von durch Eingiessen von Chlorkalklösung zu einer gut gekühlten Lösung von Chloramidophenol frisch zubereitetem Chlorchinonchlorimid mit einer konzentrierten Auflösung von schwefligsaurem Natrium eine Chlor-*p*-Amidophenolsulfonsäure in Form weisser verfilzter atlasglänzender Nadeln dar. Kollrepp schreibt ihr die Konstitution $\overset{1}{O}H.SO_3\overset{6}{H}.\overset{4}{N}H_2.\overset{2}{Cl}$ zu, da sie aus dem Chlorchinonchlorimid $C_6H_3\overset{2}{Cl}(\overset{4}{N}Cl_4)\overset{1}{O}$ entsteht. Die Messung ergab folgende Werte:

[1]) Lieb. Ann. **205**, 49.
[2]) Lieb. Ann. **234**, 21.

Tab. 9. Chloramidophenolsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{O}H\ \overset{6}{S}O_3H.\overset{4}{N}H_2.\overset{2}{C}l.$

$\mu_\infty = 354.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	34·5	9·7	0·00822
256	47·8	13·5	0·00823
512	65·6	18·5	0·00823
1024	88·9	25·1	0·00822

$K = 0{\cdot}00822.$

Die vorliegende Säure leitet sich ohne Zweifel von der oben beschriebenen Sulfonsäure des *p*-Amidophenols ab. Der Eintritt eines Atomes Chlor bewirkte eine Steigerung der Konstante auf das Zehnfache.

2. Toluidinsulfonsäuren.

Einige der isomeren Toluidinsulfonsäuren wurden seinerzeit von Ostwald untersucht. Da jedoch betreffs der einen Säure sich Anomalien ergeben hatten, so wurde mir die Aufgabe, nochmalige Messungen an genügend reinen Substanzen vorzunehmen. Ich habe mich derselben unterzogen und bin, einige kleine Abweichungen abgerechnet, zu denselben Resultaten wie Ostwald gelangt.

Zunächst untersuchte ich eine nach Weckwarth[1]) durch Reduktion von *o*-Nitrotoluolsulfonsäure in farblosen Prismen erhaltene Toluidinsulfonsäure, welcher nach Beilstein die Konstitution $\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3$ zukommt. Dieselbe ergab

Tab. 10. *o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3.$

$\mu_\infty = 355.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	30·4	8·5	0·0251
64	42.1	11·8	0·0249
128	58·1	16·4	0·0250
256	78·8	22·2	0·0248
512	106·1	29·9	0·0249

$K = 0{\cdot}0250.$

Die Säure leitet sich von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}0185$) ab, und bewirkte das in *p*-Stellung zur Sulfongruppe getretene Methyl eine Vergrösserung der Konstante im Verhältnis von 1 : 1·35.

Eine zweite Sulfonsäure des *o*-Toluidins nach Nevile und Winther[2]) durch direktes Erhitzen von *o*-Toluidin mit äquimolekularen

[1]) Lieb. Ann. **172**, 193.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1941.

Mengen starker Schwefelsäure auf 200—230° in feinen farblosen Nadeln gewonnen, ergab:

Tab. 11. *o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	51·0	14·3	0·0753
64	69·9	19·7	0·0754
128	94·6	26·6	0·0756
256	125·2	35·3	0·0751
512	162·5	45·8	0·0754

$K = 0{\cdot}0753$.

Da beim direkten Sulfurieren von aromatischen Amidokörpern der Schwefelsäurerest nur in die *o*- oder *p*-Stellung zu gehen pflegt, so sind die beiden Stellungen $SO_3H.NH_2.CH_3$ 1:2:3 und 1:4:5 möglich. Die Säure als einen Abkömmling der *m*-Amidobenzolsulfonsäure zu betrachten, wie Beilstein durch die Stellung 1:4:5 ausdrückt, scheint mir nicht richtig. Es finden sich über die Eigenschaften der Säure zum Teil widersprechende Angaben in der Litteratur, und nehme ich an, indem ich auf die bei der *p*-Toluidinsulfonsäure 1:2:5 zu ersehende Analogie hinweise, dass ein Methylderivat der *o*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}330$) vorliegt. Das in *m*-Stellung zur Sulfongruppe eingetretene Methyl hat eine Schwächung von 1:4.4 verursacht.

Beim Erhitzen von *p*-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure bilden sich nach Pechmann[1]) zwei isomere Sulfonsäuren. Geht man nicht über 180°, so entsteht hauptsächlich die in Nadeln krystallisierende Metasäure; bei längerem Erhitzen zwischen 200 und 220° resultieren jedoch vorwiegend eine Orthosäure, Rhomboëder, sowie eine leicht lösliche Disulfonsäure. Die Metasäure, aus dem Bleisalz in fast farblosen Nadeln gewonnen, ergab:

Tab. 12. *p*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	53·9	15·2	0·0849
64	73·7	20·8	0.0850
128	99·5	28·0	0·0852
256	131·4	37·0	0·0850
512	169·1	47·6	0·0847
1024	210·9	59·4	0·0849

$K = 0{\cdot}0850$.

[1]) Lieb. Ann. **173**, 196.

Die Säure leitet sich ebenfalls von der *o*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}330$) ab. Das Metamethyl hat in diesem Falle eine Schwächung von 1 : 3·9 hervorgerufen, was mit dem bei der *o*-Toluidinsulfonsäure 1 : 2 : 3 erhaltenen Werte 1 : 4·4 ziemlich gut übereinstimmt.

Die aus dem Bleisalz in farblosen Rhomboëdern gewonnene Orthosäure, welcher Beilstein die Konstitution $\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{NH_2}.\overset{6}{CH_3}$ zuschreibt, zeigte die folgenden Werte:

Tab. 13. *p*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{NH_2}.\overset{6}{CH_3}$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	12·6	3·5	0·00408
64	17·7	4·9	0·00409
128	24·7	6·9	0·00406
256	34·5	9·7	0·00408
512	47·7	13·4	0·00407

$K = 0{\cdot}00408.$

Die Säure leitet sich von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ($K = 0{\cdot}0185$) ab, und wurde die Konstante durch das eingetretene *o*-Methyl auf den 4·5ten Teil herabgedrückt.

Eine von Lorenz[1]) beschriebene Sulfonsäure des *m*-Toluidins, durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure erhalten, ergab folgende mit den von Ostwald gefundenen Zahlen übereinstimmende Werte:

Tab. 14. *m*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{SO_3}H.\overset{4}{NH_2}.\overset{2}{CH_3}$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	68·2	19·2	0·0357
256	92·2	26·0	0·0356
512	122·4	34·5	0·0354
1024	158·7	44·7	0·0353

$K = 0{\cdot}0357.$

Auf *p*-Amidobenzolsulfonsäure bezogen hat in diesem Falle das Orthomethyl nur eine Schwächung von 1 : 1·6 (gegen 1 : 4·5 bei der *p*-Toluidinsulfonsäure) bewirkt. Doch da die Konstante nicht nur von der Stellung des Methyls zum Schwefelsäurerest, sondern auch von der Stellung desselben zur Amidogruppe abhängt, so wird dieser Unterschied seine Ursache in der verschiedenen Stellung des Methyls zur Amidogruppe haben.

[1]) Lieb. Ann. **172**, 185.

Bei den Di- und Trisulfonsäuren der Toluidine und Naphthylamine treten ganz ähnliche Verhältnisse zu Tage, wie man sie bei der Schwefelsäure beobachten konnte; es findet stufenweise Dissociation statt. Man nimmt an, dass die Schwefelsäure nicht direkt in die SO_4-Gruppe mit doppelter elektrischer negativer Ladung und die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung zerfällt, sondern der Vorgang nach den beiden Reaktionsgleichungen:

$$\text{I.} \quad H_2SO_4 = \bar{H}SO_4 + \overset{+}{H}$$

$$\text{II.} \quad \bar{H}SO_4 = \bar{\bar{S}}O_4 + \overset{+}{H}$$

stattfindet.

Die Disulfonsäuren verhalten sich bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung wie Monosulfonsäuren, indem das zunächst abgespaltene Wasserstoffion auf das andere sozusagen schützend einwirkt und sich dieses erst später abspaltet. Dieser Punkt tritt bei den einzelnen Disulfonsäuren je nach der Natur der Säure früher oder später d. h. bei verschiedenem Grade prozentualer Dissociation ein.

Von Disulfonsäuren der Toluidine habe ich zwei untersucht, nämlich je einen Abkömmling einer *o*-Toluidin- und einer *m*-Toluidinsulfonsäure.

Nach Nevile und Winther[1]) wurde durch Behandeln der *o*-Toluidinsulfonsäure 1:4:5 mit rauchender Schwefelsäure bei 150—170° und Krystallisieren aus Alkohol eine in Wasser sehr leicht lösliche Disulfonsäure in feinen weissen Nadeln erhalten. Nevile und Winther schlossen aus der Thatsache, dass die Diazoverbindung der Säure beim Kochen mit Wasser Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85°, welches die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zum Methyl hat, liefert, auf die Konstitution $\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{SO_3}H.\overset{4}{NH_2}.\overset{5}{CH_3}$. Die Messung ergab:

Tab. 15. *o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{SO_3}H.\overset{4}{NH_2}.\overset{5}{CH_3}$.

v	μ_v
64	332·0
128	344·6
256	353·2
512	359·6
1024	363·4
2048	364·8

Bei dieser Säure nähern sich die Werte schon bei mässiger Verdünnung dem Maximum der Leitfähigkeit ganz erheblich, und lässt sich eine Konstante nicht mehr berechnen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2992.

Die nachstehende Disulfonsäure des *m*-Toluidins verhält sich in den gemessenen Werten beinahe wie eine Monosulfonsäure. Sie wurde nach Lorenz[1]) aus der Mutterlauge der *m*-Toluidinsulfonsäure durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus warmem Wasser (durch heisses Wasser wird Schwefelsäure abgespalten) in sehr leicht löslichen farblosen Nadeln gewonnen und ergab die von der *o*-Toluidinsulfonsäure wesentlich abweichenden folgenden Werte:

Tab. 16. *m*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_2(SO_3H)_2.NH_2.CH_3$.

v	μ_v
32	44·2
64	84·6
128	114·6
256	154·0
512	198·6
1024	253·6
2048	312·2

Eine Amidobenzylsulfonsäure von der Konstitution

$$C_6H_4.\overset{1}{\overbrace{CH_2SO_3H}}.\overset{4}{N}H_2 \text{ (Mohr)},$$

nach Mohrs[2]) Angaben durch Nitrierung und Reduktion von Benzylsulfonsäure, die durch längeres Kochen von Benzylchlorid mit Natriumsulfit erhalten wurde, in farblosen Nadeln gewonnen, zeigte die folgenden Werte:

Tab. 17. Amidobenzylsulfonsäure $C_6H_4.\overset{1}{\overbrace{CH_2SO_3H}}.\overset{4}{N}H_2$.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	18·9	5·3	0·00234
256	26·3	7·4	0·00232
512	36·6	10·3	0·00231
1024	50·6	14·3	0·00231

$K = 0·00234.$

Die Amidobenzylsulfonsäure unterscheidet sich von den isomeren Toluidinsulfonsäuren dadurch, dass in ihr die Sulfurylgruppe sich in der Seitenkette befindet. Dieser Umstand mag wohl der hauptsächliche, diese im Verhältnis zu den Werten der isomeren Toluidinsulfonsäuren so niedrige Konstantenzahl bedingende Faktor sein.

Fügt man ein Molekül Brom in Auflösung von Eisessig zu einer Lösung der Toluidinsulfonsäure 1 : 3 : 4, so bildet sich eine Monobrom-*o*-

[1]) Lieb. Ann. **172**, 188. [2]) Lieb. Ann. **221**, 218.

Toluidinsulfonsäure in Form feiner weisser Nädelchen. Eine Messung ergab:

Tab. 18. Brom-*o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}.Br.$

$\mu_\infty = 353.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	159·2	45·1	0·144
512	184·4	52·2	0·112
1024	213·3	60·4	—
2048	242·0	68·5	—

$K =$ ca. 0·14.

Die Konstante der *o*-Toluidinsulfonsäure 1:3:4 beträgt 0·0250; das eingetretene Brom bewirkte also eine Vergrösserung von 1:5·6.

Eine Dibrom-*o*-Toluidinsulfonsäure erhielt ich nach Heiduck[1]) bei Zusatz von zwei Molekülen unvermischten Broms zu einer Auflösung der *o*-Toluidinsulfonsäure 1:3:4 in Gestalt feiner Nädelchen. Ich erhielt folgende Werte:

Tab. 19. Dibrom-*o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H.\overset{1}{SO_3}H.\overset{3}{NH_2}\overset{4}{CH_3}.Br_2.$

v	μ_v	$100\,k$
64	269·3	3·8
128	278·7	2·3
256	294·3	—
512	304·8	—

Über die Konstitution dieser sowohl wie der vorstehenden Säure finden sich keine weiteren Angaben. Die Berechnung einer Konstante ist nicht möglich, doch hat eine weitere bedeutende Vergrösserung der Werte stattgefunden.

Die folgende Säure ist, trotzdem nur ein Atom Brom eingeführt wurde, ungewöhnlich stark dissociiert. Dieselbe wurde nach Nevile und Winther[2]) durch Hinzufügen eines Moleküls Brom zu einer Lösung der *o*-Toluidinsulfonsäure 1:2:3 in Nadeln erhalten und hat die Konstitution $\overset{1}{SO_3}H.\overset{2}{NH_2}.\overset{3}{CH_3}\overset{5}{Br}.$

Tab. 20. Brom-*o*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{SO_3}H.\overset{2}{NH_2}.\overset{3}{CH_3}.\overset{5}{Br}.$

$\mu_\infty = 354.$

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	283·3	80·2	10·2
64	298·9	84·7	7·3
128	311·5	88·2	—
256	320·7	90·8	—
512	330·4	93·5	—
1024	333·1	94·4	—

[1]) Lieb. Ann. **172**, 211. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1941.

Aus der *p*-Toluidinsulfonsäure 1:3:6 erhielt ich nach Jennsen[1]) durch Eintragen von einem Molekül Brom farblose Nadeln einer ziemlich schwer löslichen Säure, welche folgende Werte lieferte:

Tab. 21. Brom-*p*-Toluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{C}H_3.Br$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
64	145·7	41·3	0·453
128	180·8	51·2	0·420
256	222·5	63·0	0·420
512	259·1	73·4	0·396
1024	287·6	81·5	—
2048	310·3	87·9	—

$K = 0{\cdot}45$.

Nähere Angaben über diese Säure finden sich nicht in der Litteratur. Der Eintritt von Brom hat auch hier die Konstante erheblich erhöht.

Eine Nitrotoluidinsulfonsäure gewann ich nach Foths[2]) Angaben durch Sulfurieren von frisch bereitetem *o*-Nitro-*p*-Toluidin vom Schmelzpunkt 77·5° mit Schwefelsäurechlorhydrin bei 160° in Form hellgelber schwerlöslicher Nadeln. Foth giebt für dieselbe, indem er sich auf die Bildungsweise bezieht, die Konstitution $\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{C}H_3$ an. Die Messung ergab:

Tab. 22. Nitrotoluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{C}H_3$.

v	μ_v
128	301·9
256	310·4
512	315·8
1024	318·9
2048	321·7
4096	322·1

Die Säure leitet sich ihrer Konstitution nach von der *p*-Toluidinsulfonsäure 1:2:5 ($K = 0{\cdot}085$) ab, gestattet jedoch infolge allzuweit vorgeschrittener Dissociation nicht die Berechnung einer Konstante.

Eine daraus durch Reduktion mittelst Zinnchlorür erhaltene Toluylendiaminsulfonsäure von der Konstitution $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$ (Foth)[3]) lieferte die folgenden Werte:

[1]) Lieb. Ann. **172**, 234. [2]) Lieb. Ann. **230**, 300.
[3]) Lieb. Ann. **230**, 309.

Tab. 23. Toluylendiaminsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	74·1	20·9	0·0215
512	99·6	28·1	0·0214
1024	131·2	37·0	0·0213
2048	168·4	47·6	0·0211
4096	210·4	59·4	0·0213

$K = 0{\cdot}0215$.

Die p-Toluidinsulfonsäure 1 : 2 : 5, von der sich die untersuchte Säure ableitet, hat die Konstante 0·0850. Der Eintritt des zweiten Amids an der p-Stelle hat eine Herabdrückung des Wertes im Verhältnis von 1 : 4 hervorgerufen. Bei der von Ostwald gemessenen isomeren Diamido-p-Sulfotoluolsulfonsäure 1 : 3 : 4 : 5 wurde eine Schwächung von 1 : 5 beobachtet.

Durch Erhitzen der Diazoverbindung der Nitrotoluidinsulfonsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wurde eine in feinen atlasglänzenden Nadeln krystallisierende Jodtoluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{J}.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$ (Foth)[1]) erhalten. Die Säure zersetzte sich während der Untersuchung und war die Berechnung einer Konstante ausgeschlossen.

Tab. 24. Jodtoluidinsulfonsäure $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{J}.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$.

v	μ_v
256	123·5
512	134·3
1024	144·3
2048	149·7
4096	150·3

Ganz ähnlich verhielt sich eine aus der Diazoverbindung der Nitrotoluidinsulfonsäure durch Behandlung mit saurer Zinnchlorürlösung in Form schöner gelber Tafeln erhaltene Nitrotolylhydrazinsulfonsäure von der Konstitution $C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}_2H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{C}H_3$ (Foth[2])). Unter Braunfärbung der Lösung ging die Zersetzung so schnell vor sich, dass bereits nach fünf Sekunden langem Durchleiten des Stromes ganz erheblich andere Werte resultierten.

---

[1]) Lieb. Ann. **230**, 308.
[2]) Lieb. Ann. **230**, 312.

Tab. 25. Nitrotolylhydrazinsulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}_2H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{C}H_3$.

$\mu_\infty = 352$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
512	79·6	22·6	0·013
1024	97·9	27·8	0·010
2048	122·0	34·7	0·009
4096	148·2	42·1	—

$K = 0{\cdot}013$.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine kurze Zusammenstellung der erhaltenen Konstanten.

Name der Säure	Formel	Konstante
Methylanilinsulfonsäure	$C_6H_4.\overset{1}{S}O_3H.\overset{4}{N}HCH_3$	0·0665
Dimethylanilinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}(CH_3)_2$	0·0353
Nitranilinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2$	0·85
Dichloramidobenzolsulfonsäure	$C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.Cl_2$	0·16
o-Amidophenolsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H$	0·00941
p-Amidophenolsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{O}H.\overset{4}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3H$	0·000831
Chlor-*p*-Amidophenolsulfonsäure	$C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{S}O_3H.\overset{2}{C}l$	0·00822
o-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3$	0·0250
o-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3$	0·0753
p-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$	0·0850
p-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{C}H_3$	0·00408
m-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_3.\overset{1}{S}O_3H\overset{4}{N}H_2.\overset{2}{C}H_3$	0·0357
p-Amidobenzylsulfonsäure	$C_6H_4.\overset{1}{C}H_2SO_3H.\overset{4}{N}H_2$	0·00234
Brom-*o*-Toluidin-*m*-Sulfonsäure	$C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3.Br$	0·14
Dibrom-*o*-Toluidin-*m*-Sulfonsäure	$C_6H.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3.Br_2$	3·0
Brom-*p*-Toluidinsulfonsäure	$C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{C}H_3.Br$	0·45
Toluylendiaminsulfonsäure	$C_6H_2.\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}H_3$	0·0215
Nitrotolylhydrazinsulfonsäure	$C_6H_3\overset{1}{S}O_3H.\overset{2}{N}_2H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{C}H_3$	0·013

Ich hatte bereits bei jeder der untersuchten Säuren Betrachtungen über die durch eingetretene Gruppen auf die Konstante bewirkten Einflüsse angestellt und wiederhole in dem folgenden die Allgemeinresultate.

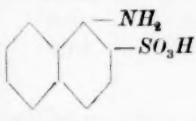
Über den Einfluss des eingetretenen Methyls zunächst war zu sagen, dass dasselbe (auf die Sulfongruppe bezogen) in Parastellung eine Erhöhung (1 : 1·5), in Meta- und Orthostellung hingegen eine Erniedrigung der Konstante (1 : 4·4 und 1 : 3·9 bezw. 1 : 4·5 und 1 : 1·6) bewirkt hatte.

Die Substitution des Wasserstoffs der Amidogruppe durch eine beziehentl. zwei Methylgruppen bedingte ein Wachsen der Werte auf das 1·4 bezieh. 2fache, während das in den Kern aufgenommene Methyl in Gemeinschaft mit dem in der Seitenkette stehenden Sulfonrest eine bedeutende Herabdrückung (1 : 8) der Konstante nach sich zog. Die Einführung von Parahydroxyl brachte eine Erniedrigung von 1 : 1·9, die von Orthohydroxyl eine solche von 1 : 22 mit sich. Der Eintritt von Brom und Chlor hatte mehr oder weniger bedeutendes Steigen der Konstante zur Folge, und war die Berechnung einer Konstante oft nicht mehr möglich. Dasselbe galt für die Einführung der Nitrogruppe. Während bei der *m*-Nitranilinsulfonsäure das Paranitryl eine Vergrösserung der Konstante von 1 : 2·6 bewirkte, näherten sich die Werte bei der untersuchten Nitrotoluidinsulfonsäure bereits mehr und mehr dem Maximum der Leitfähigkeit. Die Einführung einer zweiten Amidogruppe endlich hatte eine Schwächung der Konstante von 1 : 5 zur Folge.

III. Naphthylaminsulfonsäuren.

Die Erzielung guter Konstanten bei den Naphthylaminsulfonsäuren bietet insofern Schwierigkeiten, als man bei der Schwerlöslichkeit dieser Körper genötigt ist, in hohen Verdünnungen zu arbeiten, und bei der Berechnung alsdann hohe Wasserwerte zu berücksichtigen hat. Ausserdem verändern sich während der Einwirkung des Stromes die Werte ziemlich rasch, und ist schnelles Arbeiten erforderlich. Ich habe jede Säure mindestens dreimal untersucht und gebe in dem folgenden die brauchbarsten Mittelwerte wieder.

Eine *α*-Naphthylaminsulfonsäure, gewonnen durch Erhitzen von Salzen der *α*-Naphthionsäure auf 200—250°[1]), wurde mir freundlichst von der Fabrik Landshoff & Meyer in Grünau zur Verfügung gestellt, und bildete dieselbe in reinem Zustand farblose oder doch nur schwach rötliche Prismen, deren Lösung schwach rötlichblau fluoreszierte. Es ergiebt sich für die Säure die nebenstehende Konstitution aus dem Umstande, dass sie sich in Dichlornaphtalin 1 : 2 vom Schmelzpunkt 34° (Cleve[2])) umwandeln lässt, und durch Abspaltung der Sulfogruppe *α*-Naphthylamin entsteht.



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3472. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3475.

Die Messung ergab:

Tab. 26. α-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
64	238·0	67·8	2·23
128	273·1	77·8	2·13
256	299·6	85·3	1·95
512	318·5	90·7	1·74
1024	327·6	93·3	1·28
2048	336·6	95·9	1·09

$K = 2{\cdot}20$.

Die α-Naphthylaminsulfonsäure 1 : 2 ist die leichtest lösliche von den Monosulfonsäuren und besitzt die höchste Konstante. Sie entspricht in gewissem Sinne der o-Amidobenzolsulfonsäure, und bedingt also auch hier die Orthostellung die stärkste Dissociation.

Die Darstellung einer einheitlichen von Cleve[1]) beschriebenen Säure 1 : 3 aus der Mittelfraktion der Baryumsalze des bei der Nitrierung von β-Naphthalinsulfonsäure entstandenen Gemenges dreier Nitrosäuren gelang mir trotz wiederholter Versuche nicht.

Durch Erhitzen molekularer Mengen α-Naphthylamin und Schwefelsäure auf 180—200° bis zur Löslichkeit in Alkali (Nevile und Winther[2])) erhielt ich die schwerlösliche α-Naphthylaminsulfonsäure 1 : 4 (α-Naphthionsäure) in Form feiner weisser Nädelchen, deren Lösung schwach blau fluoreszirte. Die beistehende Konstitution folgt daraus, dass sich die Säure in Dichlornaphthalin 1 : 4 vom Schmelzpunkt 68° überführen lässt (Cleve[3])), und durch Abspaltung der Sulfongruppe α-Naphthylamin erhalten wird (Erdmann[4])).

Tab. 27. α-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
1024	258·7	73·7	0·202
2048	282·8	80·5	0·163
4096	297·1	84·6	0·114
8192	303·0	86·3	—

$K = 0{\cdot}20$.

Trotzdem ich die Säure sehr oft, darunter aus siedender Salzsäure, umkrystallisierte, gelang mir die Aufstellung einer eigentlichen Kon-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19,** 2179. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13,** 1948.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10,** 1723. [4]) Lieb. Ann. **247,** 327.

stante nicht, und mag der Umstand, dass man bei dieser Säure bei verhältnismässig hoher Dissociation doch nur in ziemlich verdünnten Lösungen arbeiten kann, die Ursache davon sein. Beim Untersuchen dieser und auch noch anderer Naphthylaminsulfonsäuren machte ich noch die Wahrnehmung, dass durch längeres Durchleiten des Stromes die Fluorescenz der Lösung zunimmt. Die 1 : 4-Säure besitzt nächst der 1 : 2-Säure die höchste Konstante unter den Sulfonsäuren des α-Naphthylamins.

Eine dritte α-Naphthylaminsulfonsäure stellte ich nach Witt[1]) durch vorsichtiges Eintragen von salzsaurem α-Naphthylamin in stark gekühlte rauchende Schwefelsäure von 25° Anhydridgehalt dar. Dieselbe bildete in reinem Zustand weisse mikroskopische zu Flocken vereinigte Nädelchen, deren Lösung nicht fluoreszirte. Aus dem Umstand, dass sich die Säure in Dichlornaphthalin 1 : 5 vom Schmelzpunkt 107° (Erdmann[2])) umwandeln lässt, durch Erhitzen mit Salzsäure α-Naphthylamin liefert (Schultz[3])) und die aus der Säure erhältliche α-Naphtholsulfonsäure in der Kalischmelze Dioxynaphthalin 1 : 5 (Schultz[3])) ergiebt, folgt die nebenstehende Konstitution.

Tab. 28. α-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{5}{S}O_3H$.

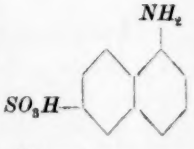
$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	77·0	21·9	0·0240
512	101·6	28·9	0·0230
1024	130·5	37·2	0·0215
2048	167·8	47·8	0·0214

$K = 0{\cdot}0240$.

Die Konstante, verglichen mit der der 1 : 4-Säure, zeigt wiederum eine Abnahme und zwar im Verhältnis von 1 : 8.

Aus der schwerstlöslichen Fraktion der Baryumsalze der bei der Nitrierung von β-Naphthalinsulfonsäure entstehenden drei Nitrosäuren erhielt ich nach Cleves[4]) Angaben die α-Naphthylaminsulfonsäure 1 : 6 in Form feiner weisser im feuchten Zustand sich an der Luft rötlich färbender Nädelchen, deren Lösung keine Fluorescenzerscheinungen zeigte. Die Säure enthält, wie ihre Bildungsweisen zeigen, die Amidogruppe in der α-, die Sulfongruppe in der β-Stellung. Für die nebenstehende Stellung ist massgebend, dass die Nitrosäure, aus



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 578. [2]) Lieb. Ann. **247**, 317.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3161 u. 62. [4]) Bull. de la Société chim. **26**, 444.

der sie entsteht, sich in Dichlornaphthalin 1:6 vom Schmelzpunkt 48° umwandeln lässt (Cleve[1])). Die Messung ergab:

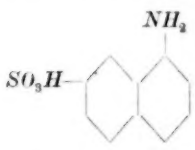
Tab. 29. α-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{6}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	70·3	20·0	0·0196
512	94·8	27·0	0·0195
1024	126·0	35·9	0·0196
2048	161·9	46·1	0·0193
4096	202·5	57·7	0·0192
8192	242·0	68·9	0·0186

$K = 0{\cdot}0195$.

Durch die liebenswürdige Vermittlung des Herrn Professor Dr. Stohmann in Leipzig wurde ich in den Stand gesetzt, auch die α-Naphthylaminsulfonsäuren 1:7 und 1:8 untersuchen zu können. Beide Substanzen entstammten dem Laboratorium des um die Erforschung der Naphthalinabkömmlinge vielfach verdienten Herrn Dr. Erdmann in Halle. Die durch Reduktion der Nitrosäure 1:7 (Cleve[2])) erhaltene Amidosäure 1:7 krystallisiert in feinen rötlich weissen Nadeln und fluoresziert in Lösung schwach grünrot. Die Säure ist nach ihren Bildungsweisen α-Amido-β-Sulfonsäure. Dass eine Säure von nebenstehender Konstitution vorliegt, ergiebt sich daraus, dass die Nitrosäure, aus der sie entsteht, sich in Dichlornaphtalin 1:7 vom Schmelzpunkt 61° umwandeln lässt (Cleve[3])). Die Säure lieferte folgende Werte:



Tab. 30. α Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{7}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
128	55·0	15·7	0·0227
256	74·9	21·3	0·0226
512	99·9	28·4	0·0221
1024	132·0	37·6	0·0221
2048	170·4	48·5	0·0223

$K = 0{\cdot}0227$.

Die α-Naphthylaminsulfonsäure 1:8, durch Reduktion der Nitrosäure 1:8 (Erdmann[4])) erhalten, bildete feine schwach bläuliche bis weisse Nadeln und ist die schwerstlösliche der α-Naphthylaminsulfonsäuren. Ihre Lösung fluoreszierte nicht, wurde aber beim Durchleiten des Stromes allmählich bläulich gefärbt. Da durch Eliminierung der Amido-

[1]) Bull. de la Société chim. **26,** 448. [2]) Bull. de la Société chim. **29,** 414.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 3261. [4]) Lieb Ann. **247,** 318.

gruppe α-Naphthalinsulfonsäure (Erdmann[1])) und durch Abspltung der Sulfongruppe α-Naphthylamin entsteht, so bleibt für diese Säure nur noch die nebenstehende Konstitution übrig: Die Messung ergab:

Tab. 31. α-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{8}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

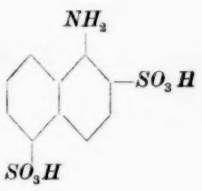
v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
1024	34·1	9·7	0·00102
2048	47·4	13·5	0·00103
4096	64·8	18·4	0·00102
8192	87·6	25·0	0·00101

$K = 0{\cdot}00102$.

Von den beobachteten Konstanten ist die der 1 : 8-Säure die niedrigste, und scheint die 1 : 8-Stellung der m-Stellung bei den Amidobenzolsulfonsäuren zu entsprechen.

Das Verhalten der Di- und Trisulfonsäuren der Naphthylamine schliesst sich den bei den Disulfonsäuren der Toluidine hervortretenden Erscheinungen vollkommen an. Die Berechnung einer Konstante ist infolge der starken Dissociation unmöglich.

Am deutlichsten macht sich dies bei der von der 1 : 2-Säure sich ableitenden Disulfonsäure der Fabrik Grünau bemerkbar. Die Säure wird erhalten durch Behandlung der α-Naphtylaminsulfonsäure 1 : 2 mit rauchender Schwefelsäure und hat wahrscheinlich die nebenstehende Konstitution. Ihre Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenzerscheinungen.

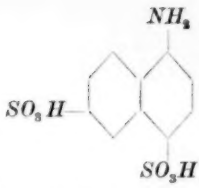


Tab. 32. α-Naphthylamindisulfonsäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3H.\overset{5}{S}O_3H$.

v	μ_v
64	317·2
128	339·4
256	357·0
512	370·2
1024	377·4
2048	382·6
4096	383·4

Die beiden nachstehenden Disulfonsäuren 1 : 4 : 6 und 1 : 4 : 7, dargestellt durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit 25-prozentiger rauchender Schwefelsäure auf 120° bis zur Wasserlöslichkeit, wurden mir in liebenswürdiger Weise von den Farbenfabriken von Dahl in Barmen zur Verfügung gestellt.

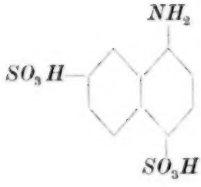
[1]) Lieb. Ann. **247**, 327 u. 340.



Die 1:4:6-Säure bildet feine, weisse, glänzende Nadeln, die beim Trocknen zu festen Massen zusammenbacken, und fluoresziert in Lösung schön reinblau. Die Säure entsteht gleichfalls bei niederer Temperatur aus Naphthionsäure und lässt sich in Trichlornaphthalin 1:4:6 verwandeln[1]). Es folgt daraus die nebenstehende Konstitution. Die Untersuchung ergab:

Tab. 33. α-Naphthylamindisulfonsäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H.\overset{6}{S}O_3H.$

v	μ_v
64	197·6
128	228·6
256	262·0
512	293·8
1024	313·8
2048	333·8
4096	344·0
8192	350·0

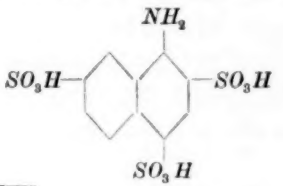


Die andere Disulfonsäure von der nebenstehenden Konstitution bildet rosettenförmig gruppierte Nädelchen, die beim Trocknen ein dem Chlorsilber ähnelndes Aussehen annehmen. Die Lösung der Säure fluoresziert gleichfalls blau. Die Messung führte zu den folgenden Zahlen:

Tab. 34. α-Naphthylamindisulfonsäure $C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H.\overset{7}{S}O_3H.$

v	μ_v
32	174·0
64	205·4
128	241·8
256	276·2
512	311·6
1024	335·6
2048	354·0
4096	364·6

Durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Meister Lucius & Brüning in Höchst wurde es mir ermöglicht, meine Untersuchungen auf zwei Trisulfonsäuren des α-Naphthylamins auszudehnen. Dieselben zeigten die Konstitutionen:



und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges **24**, 715.

Die Säuren sind nicht titrierbar; sie ergaben bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator Zahlen, die nur den dritten Teil der berechneten Werte vorstellen. Es wurden alsdann Schwefelbestimmungen gemacht und Resultate erhalten, die genau mit den für Trisulfonsäuren berechneten Werten übereinstimmten.

Die 1:2:4:7-Säure, erhalten durch längeres Erhitzen von α-Naphthionsäure mit 40-prozentiger rauchender Schwefelsäure auf 120°, bildet sehr leicht lösliche, feine weisse Nadeln, die in verdünnter Lösung blau fluoreszieren. Die Lösung ergab:

Tab. 35. α-Naphthylamintrisulfonsäure $C_{10}H_4.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3H\,\overset{4}{S}O_3H.\overset{7}{S}O_3H.$

v	μ_v
48	169·8
96	180·6
192	193·2
384	209·1
768	219·0
1536	233·1

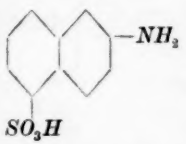
Die andere etwas weniger leicht lösliche, in Lösung nicht fluoreszierende 1:3:6:8-Säure, aus der entsprechenden Naphthalintrisulfonsäure durch Nitrierung und Reduktion in Gestalt feiner zu Warzen vereinigter Nadeln erhalten, zeigte grössere Werte.

Tab. 36. α-Naphthylamintrisulfonsäure $C_{10}H_4.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{S}O_3H.\overset{6}{S}O_3H.\overset{8}{S}O_3H.$

v	μ_v
96	185·4
192	207·3
384	239·1
768	305·7
1536	270·3
3072	345·0
6144	382·8

Die Sulfonsäuren des β-Naphthylamins zeigen bei weitem nicht so erhebliche Verschiedenheiten in der Leitfähigkeit, wie dies bei den α-Naphthylaminsulfonsäuren beobachtet werden konnte. Die von mir untersuchten Säuren sind ausschliesslich ziemlich schwerlösliche Körper und betragen die Unterschiede in der Konstante nur wenige Prozente.

Eine durch kurzes Erwärmen von β-Naphthylamin mit 20-prozentiger rauchender Schwefelsäure bis auf 85° dargestellte Säure von der nebenstehenden Konstitution wurde mir von der Dahlschen Fabrik geliefert. Die reine Säure bildet kleine, schmale, glänzende, grauweisse Täfelchen, deren Lösung schwach rotblau fluoresziert. Die Untersuchung ergab:



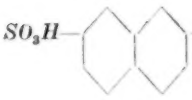
Tab. 37. β-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
256	50·3	14·3	0·00940
512	69·0	19·6	0·00939
1024	93·2	26·5	0·00938
2048	124·0	35·3	0·00942
4096	160·1	45·6	0·00934

$K = 0{\cdot}00940$.

Eine weitere Naphthylaminsulfonsäure, gewonnen durch Erhitzen von β-Naphtholsulfonsäure 2:7 mit Ammoniaklösung im Autoklaven[1]) verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Firma Casella in Mainkur. Mehrfach gereinigt bildet die Säure glänzende, gelbliche Nadeln, deren Lösung schwach rotblau fluoresziert. Aus dem Umstande, dass die Säure aus β-Naphtholsulfonsäure entstanden ist und dass sie sich in Dichlornaphthalin 2:7 vom Schmelzpunkt 114° überführen lässt (Erdmann[2])), ergiebt sich die nebenstehende Konstitution. Die Messung der Säure lieferte folgende Werte:



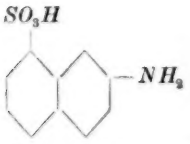
Tab. 38. β-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{2}{N}H_2.\overset{7}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
512	71·6	20·4	0·0102
1024	96·6	27·5	0·0102
2048	124·6	35·5	0·00954
4096	156·1	44·5	0·00870

$K = 0{\cdot}0102$.

Die Konstante ist etwas höher als die der 2:5-Säure.



Durch Behandlung von β-Naphthylamin mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100° (Green[3])) bildet sich hauptsächlich eine Säure von der nebenstehenden Konstitution, die ich von Dahl in Form kleiner gelblicher Prismen erhielt. Die Lösung der Säure zeigte blaue Fluorescenz und ergab die folgenden Werte:

Tab. 39. β-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{2}{N}H_2.\overset{8}{S}O_3H$.

$\mu_\infty = 351$.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
512	77·6	22·1	0·0122
1024	104·3	29·7	0·0122

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1432. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 638.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 722.

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
2048	137·1	39·0	0·0122
4096	173·2	49·3	0·0118

$K = 0{\cdot}0122.$

Endlich habe ich noch eine in mikroskopischen, silberglänzenden Rhomboëdern oder kurzen Prismen krystallisierende, äusserst schwerlösliche β-Naphthylaminsulfonsäure untersucht, die von den Farbenfabriken von Bayer in Elberfeld unter dem Namen β-Naphthionsäure geführt wird. Dieselbe ist wahrscheinlich identisch mit der Brönnerschen Säure, welcher die Konstitution 2:6 zukommt. Die Messung ergab:

Tab. 40. β-Naphthylaminsulfonsäure $C_{10}H_6.\overset{2}{N}H_2.\overset{6}{SO_3}\overset{(?)}{H}$.

$\mu_\infty = 351.$

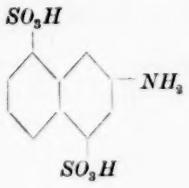
v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
1024	118·1	33·6	0·0166
2048	153·2	43·6	0·0165
4096	193·3	55·1	0·0165
8192	234·6	66·8	0·0164

$K = 0{\cdot}0166.$

In dem Folgenden habe ich die Konstanten der Monosulfonsäuren der Naphthylamine zusammengestellt. Es ist zu ersehen, dass bei den Säuren des α-Naphthylamins der höchste Wert der 1:2-Säure zukommt und die Zahlen dann bis zur 1:8-Säure (ausgenommen das als 1:7-Säure untersuchte Präparat) erst schneller und dann langsamer abnehmen, um bei der 1:8-Säure ihren niedrigsten Wert zu erreichen. Bei den Säuren des β-Naphthylamins lassen sich, so lange die anderen Isomeren noch unbekannt sind, Beziehungen nicht aufstellen.

Säuren des α-Naphthylamins		Säuren des β-Naphthylamins	
Säure 1:2	$K = 2{\cdot}20$		
Säure 1:4	$K = 0{\cdot}20$		
Säure 1:5	$K = 0{\cdot}0240$	Säure 2:5	$K = 0{\cdot}00940$
Säure 1:6	$K = 0{\cdot}0195$	Säure 2:6 (?)	$K = 0{\cdot}0166$
Säure 1:7	$K = 0{\cdot}0227$	Säure 2:7	$K = 0{\cdot}0102$
Säure 1:8	$K = 0{\cdot}00102$	Säure 2:8	$K = 0{\cdot}0122$

Von den Disulfonsäuren des β-Naphthylamins stand mir nur eine durch Nitrierung von Naphthalindisulfonsäure 1:5 und Reduktion der entstandenen Nitrosäure 2:4:8 gewonnene Amidodisulfonsäure zu Gebote, welcher nach Casella die nebenstehende Konstitution zukommt.



Tab. 41. β-Naphthylamindisulfonsäure $C_{10}H_5.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H\,\overset{8}{S}O_3H$.

v	μ_v
64	112·8
128	133·4
256	160·0
512	191·2
1024	226·4
2048	263·0

Aus dem β-Naphthylphenylamin stellte ich durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure eine von Streiff[1]) vorübergehend erwähnte Trisulfonsäure dar. Dieselbe zeigte das eigentümliche Verhalten, dass sie sich äusserst schwer in kochendem Wasser löste, aber einmal gelöst, eine ziemlich weitgehende Konzentration der Lösung zuliess, ehe sie sich wieder abschied. Sie wurde aus dem Baryumsalz in Form eines sehr feinen weissen Pulvers erhalten, das unter Mikroskop kugelige Gebilde erkennen liess. Die Säure war wie die Trisulfonsäuren des α-Naphthylamins nicht titrierbar. Über die Konstitution finden sich in der Litteratur keine näheren Angaben.

Tab. 42. α-Naphthylphenylamintrisulfonsäure $C_{16}H_{10}N(SO_3H)_3$.

v	μ_v
768	329·7
1536	329·7
3072	330·0
6144	330·0

Die Leitfähigkeit der Säure wächst mit steigender Verdünnung gar nicht mehr; ein Beweis, dass völlige Dissociation in der Lösung eingetreten ist.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. Ostwald für das allezeit bewiesene freundliche Interesse sowie für stets bereitwilligst erteilte wertvolle Ratschläge nochmals meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Lieb. Ann. **209**, 160.

Leipzig, II. chemisch-physikalisches Laboratorium, Februar 1893.

Über die Dampftensionen der Fettsäuren.

Von

H. Landolt.

In Band **7**, 433 dieser Zeitschrift ist eine Arbeit von G. C. Schmidt betreffend die Dampfdrucke einiger Fettsäuren erschienen, deren Resultate zum Teil erheblich von denjenigen abweichen, welche ich bei einer vor 25 Jahren über den gleichen Gegenstand vorgenommenen Untersuchung[1]) erhalten hatte. Um die Ursache der Differenzen aufzufinden, führte ich kürzlich eine Anzahl neuer Versuche aus, und kann nunmehr über die fraglichen Punkte folgendes mitteilen.

Meinen früheren Bestimmungen der Dampftensionen lag die statische Methode zu Grunde, und zwar wurden hierzu zwei verschiedene Apparate benutzt. Der eine für Temperaturen bis zu 80° dienende bestand im wesentlichen aus zwei in die nämliche Quecksilberwanne tauchenden Barometerröhren, deren jede sich durch ein oben angeschmolzenes enges Glasrohr mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung setzen liess. Zunächst wurde die eine Röhre möglichst luftleer gemacht und die Spitze derselben abgeschmolzen. Sodann pumpte man in der anderen das Quecksilber genau gleich hoch wie in der ersten, was durch Kathetometerbeobachtung geprüft wurde, und schloss deren Spitze ebenfalls. Die eine der beiden Röhren diente als Barometer und blieb unverändert, während die andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, die man von unten aufsteigen liess, beschickt wurde. Die Erhitzung der Röhren geschah mittelst eines sie umgebenden hohen Wasserbades, und wenn die Beobachtungen an einer Substanz beendigt waren, so wurde die Spitze der Flüssigkeitsröhre abgebrochen und letztere durch Anschmelzen einer neuen Kapillare für den nächsten Versuch vorbereitet. Auf die Herstellung eines vollkommenen Vakuums in den Barometern kam es nicht an, ein solches war mit der Quecksilberpumpe überhaupt nicht zu erreichen, sondern vielmehr darauf, dass beide Röhren den gleichen Grad von Luftverdünnung besassen. In diesem Falle musste der beobachtete Unterschied der beiden Quecksilberkuppen die

[1]) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 129. 1868.

richtige Dampfspannung der Flüssigkeit angeben, natürlich unter der Voraussetzung, dass die Menge der Luft keine Änderung erlitt.

Der zweite für höhere Temperaturen bestimmte Apparat war im wesentlichen gleich demjenigen, welchen Magnus[1]) für Wasserdampf angewandt hatte. Er bestand aus einer kurzen U-förmigen, Quecksilber enthaltenden Röhre, in deren geschlossenen Schenkel durch einen daran befindlichen kleinen Hahn sich Flüssigkeit einfüllen liess; der andere Schenkel kommunizierte mit einem Manometer. Behufs der Erhitzung wurde die U-Röhre mit einem doppelwandigen Luftbad aus Eisenblech umgeben.

Wie in meiner Abhandlung angeführt ist, sind die beiden Apparate zunächst durch Bestimmung der Tension des Wasserdampfes geprüft worden, wobei sich Zahlen ergaben, welche den von Magnus und Regnault erhaltenen sehr nahe stehen. Ferner hatte ich zu einem Vorversuch Methylalkohol gewählt, dessen Dampfspannung sich sowohl mit dem ersten wie dem zweiten Apparat ermitteln liess, und somit die Feststellung erlaubte, ob dieselben in ihren Angaben übereinstimmen. Es zeigte sich, dass das der Fall war, jedoch wichen die gefundenen Tensionen des Methylalkoholdampfes erheblich von denjenigen ab, welche früher Regnault[2]) erhalten hatte. Da seitdem diese Substanz neuen Beobachtungen unterworfen worden ist, und zwar durch G. C. Schmidt[3]), A. Richardson[4]) und D. Konowalow[5]), so ist gegenwärtig eine weitergehende Vergleichung möglich. Die nachfolgenden Tabellen enthalten zunächst die von mir sowie von Schmidt gefundenen Dampfdrucke E für gegebene Temperaturen T, berechnet mittelst der Formel:

$$\log E = a + b\alpha^t,$$

deren Konstanten betragen:

		a	$\log b$	$\log \alpha$	t
nach Landolt		5·84728	— 0·598655	0·997484 − 1	$T - 15°$
„ Schmidt	Präp. A	5·42463	— 0·565154	0·997046 − 1	$T - 10°$
	„ B	5·12728	— 0·536078	0·996760 − 1	$T - 10°$

Zugleich finden sich die von Regnault angegebenen Tensionen beigefügt.

In der zweiten Tabelle sind behufs Vergleichung mit Richardson, welcher die Siedepunkte für gegebene Drucke mitteilt, die entsprechen-

[1]) Magnus, Pogg. Ann. **61,** 225. 1844.
[2]) Mém. de l'Acad. T. **26,** 460. 1862.
[3]) G. C. Schmidt, Diese Zeitschr. **8,** 630. 1891.
[4]) A. Richardson, Chem. Soc. Journ. **49,** 761. 1886.
[5]) D. Konowalow, Wied. Ann. **14,** 40. 1881.

den Werte aus den obigen Konstanten berechnet worden. Die dritte Tabelle giebt endlich die Dampfdrucke für diejenigen Temperaturen, bei welchen Konowalow beobachtet hat. Zu bemerken ist noch, dass Schmidt sowie Richardson die dynamische Methode benutzten, während Konowalow und ich die statische anwandten.

Methylalkohol.

Tabelle I.

Temp.	Landolt Druck	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B	Regnault
$T = 10°$	$E =$ 57·8 mm	56·3 mm	49·1 mm	50·1 mm
15	75·6	74·7	65·6	67·1
20	98·1	98·2	86·7	88·7
25	126·5	127·9	113·5	116·0
30	161·8	165·1	147·2	150·0
35	205·5	211·4	188·7	192·0
40	259·5	268·3	240·0	243·5
45	324·8	338·0	302·5	306·1
50	404·6	422·4	378·2	381·7
55	500·5	523·9	468·9	472·2
60	615·6	645·3	576·8	579·9
65	752·7	789·2	704·2	707·3

Tabelle II.

Druck	Landolt Temp.	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B	Richardson
$E =$ 50 mm	$T =$ 7·4°	7·9°	10·3°	9·0°
100	20·4	20·3	22·6	21·8
200	34·4	33·9	36·2	35·9
300	43·2	42·4	44·8	44·4
400	49·7	48·8	51·3	51·0
500	55·0	53·9	56·5	56·5
600	59·4	58·2	61·0	60·5
700	63·2	62·0	64·8	64·1
760	65·2	64·1	67·0	65·8

Tabelle III.

Temp.	Konowalow Druck	Landolt	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B
$T = 15·0$	$E =$ 72·4 mm	75·6 mm	74·7 mm	65·6 mm
29·3	153·4	156·3	159·4	135·5
43·0	292·4	297·0	308·5	276·0
43·15	295·0	299·0	310·6	278·0
53·9	470·3	477·8	500·0	447·5
65·4	756·6	764·7	801·8	715·1

Wie aus diesen Tabellen ersichtlich ist, weichen bei Methylalkohol die Beobachtungen noch ziemlich voneinander ab, was wohl hauptsächlich in der Verschiedenheit der Präparate seinen Grund haben wird. Die von mir gefundenen Zahlen reihen sich jedoch vollständig in die übrigen ein, sie liegen zwischen den von Schmidt für Präp. *A* und Präp. *B* erhaltenen und sind ebenfalls denjenigen nahestehend, welche Richardson sowie Konowalow beobachtet haben.

Von den Fettsäuren, deren Dampftension ich früher bestimmt hatte, war zuerst die Ameisensäure in Arbeit genommen worden. Die damals gefundenen Zahlen lassen sich gegenwärtig wieder vergleichen mit neueren Beobachtungen, welche von G. C. Schmidt[1]), A. Richardson[2]) und D. Konowalow[3]) vorliegen. Von dem erstgenannten Beobachter sowie mir[4]) sind folgende Werte für die Konstanten der Regnaultschen Interpolationsformel abgeleitet worden, aus denen sich die in den Tabellen enthaltenen Drucke und Siedepunkte ergaben:

		a	$\log b$	$\log \alpha$	t
Landolt		4·83273	— 0·552414	0·997087−1	$T - 10°$
Schmidt	Präp. A	4·83288	— 0·552433	0·997106−1	$T - 10°$
	„ B	5·00683	— 0·569909	0·997321−1	$T - 10°$

Ameisensäure.

Tabelle I.

Temp.	Landolt Druck	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B
$T =$ 10°	$E =$ 18·4 mm	18·4 mm	19·6 mm
20	31·4	31·3	32·6
30	51·6	51·3	52·9
40	82·3	81·5	83·1
50	127·2	125·8	127·1
60	191·2	188·7	189·7
70	280·0	275·8	276·3
80	399·8	393·4	393·4
90	558·0	548·5	548·4
100	762·0	748·4	749·5

Tabelle II.

Druck	Landolt Temp.	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B	Richardson
$E =$ 50 mm	$T =$ 29·3°	29·5°	28·8°	31·0°
100	44·4	44·6	44·3	46·9

[1]) G. C. Schmidt, Diese Zeitschr. **7**, 445.
[2]) A. Richardson a. a. O.
[3]) D. Konowalow, Wied. Ann. **14**, 44.
[4]) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **6**, 156.

Druck	Landolt Temp.	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B	Richardson
200 mm	61·1°	61·5°	61·4°	63·1°
300	71·9	72·3	72·3	74·1
400	80·0	80·5	80·5	82·8
500	86·6	87·1	87·2	89·5
600	92·3	92·8	92·8	94·5
700	97·2	97·8	97·8	98·9
760	99·9	100·5	100·5	101·3

Tabelle III.

Temp.	Konowalow Druck	Landolt	Schmidt Präp. A	Schmidt Präp. B
$T = 17·5°$	$F =$ 29·1 mm	27·8 mm	27·5 mm	28·9 mm
40·5	85·5	83·1	83·4	85·0
59·7	187·8	187·0	186·5	187·5
70·1	280·2	279·1	276·9	277·3

Hiernach zeigen auch bei der Ameisensäure die von mir gefundenen Zahlen an keiner Stelle wesentliche Abweichungen von den andern Beobachtungen, sie fallen namentlich mit den Angaben Schmidts sehr nahe zusammen.

Während dem obigen zufolge die bei Wasser, Methylalkohol und Ameisensäure mittelst meiner beiden Apparate erhaltenen Dampftensionen mit denjenigen der andern Beobachter gut übereinstimmen, ist dies nicht mehr der Fall bei den später von mir untersuchten Säuren. Von der Essigsäure an treten Differenzen auf, und zwar stets in dem Sinne, dass ich höhere Tensionen fand, als Schmidt[1]), Ramsay und Young[2]), sowie Richardson[3]), deren Beobachtungen sich einander ziemlich nahe stehen. In den nachfolgenden Tabellen stelle ich eine Anzahl meiner frühern Zahlen mit den anderweitigen Angaben zusammen, wobei ersichtlich wird, dass die Abweichungen besonders bei den niedrigen Drucken bedeutend sind, bei den höheren dagegen verschwinden[4]).

[1]) a. a. O.

[2]) Chem. Soc. J. **47**, 45. 1885.

[3]) a. a. O.

[4]) Die Siedepunkte für gegebene Drucke wurden aus den in meiner Abhandlung, sowie derjenigen Schmidts angeführten Interpolationsformeln berechnet. Die von letzterem für Buttersäure und Valeriansäure gegebenen Konstanten gelten erst von 63° bezw. 71° an, und es konnten daher die Werte für die niedrigeren Temperaturen nicht aufgenommen werden.

1. Dampfdrucke für gegebene Temperaturen.

Essigsäure			Propionsäure		
Temp.	Landolt	Schm.-Rams.-Young	Temp.	Landolt	Schmidt
10°	12 mm	6— 7 mm	20°	8 mm	2·9— 3·2 mm
20	19	11— 12	40	19	10 — 11
40	44	33— 34	60	43	29 — 31
60	97	84— 88	80	92	77 — 80
80	204	194—202	100	192	180 —185
100	409	405—417	120	389	382 —391
120	781	775—781	140	764	744 —754

Norm. Buttersäure			Isovaleriansäure		
Temp.	Landolt	Schm.-Rams.-Young	Temp.	Landolt	Schmidt
60°	29 mm	9— 10 mm	80°	42 mm	16·3— 16·4 mm
80	56	28— 30	100	79	44·1— 44·4
100	107	72— 76	120	146	107 —108
120	204	164—175	140	269	235 —237
140	386	346—367	150	363	337 —340
150	529	489—516	160	491	473 —477
160	723	676—710	170	663	652 —658

2. Siedepunkte für gegebene Drucke.

Essigsäure			Propionsäure		
Druck	Landolt	Schmidt-Richardson	Druck	Landolt	Schmidt-Rich.
50 mm	43.1°	48·1— 48·6°	50 mm	64·2°	69·8— 72·0°
100	60·7	62·5— 63·9	100	82·2	85·1— 86·7
300	90·9	90·7— 91·6	300	112·6	112·6—113·3
500	106·1	105·4—106·2	500	127·3	127·2—128·4
700	116·5	116·5—116·6	700	137·3	137·6—138·1
760	119·1	119·1—119·2	760	139·8	140·3—140·7

Norm. Buttersäure			Isovaleriansäure		
Druck	Landolt	Schmidt	Druck	Landolt	Schmidt-Rich.
50 mm	76·8°	90·9— 92·1°	50 mm	85·3°	102·5—104·0°
100	97·9	106·4—107·5	100	107·7	118·2—119·3
300	132·0	134·3—135·3	300	143·6	146·5—147·4
500	148·2	149·1—149·9	500	160·5	161·4—162·2
700	159·0	159·5—160·4	700	173·3	172·0—173·0
760	161·6	162·2—163·0	760	174·5	174·7—176·2

Infolge dieser Differenzen habe ich einige neue Tensionsbestimmungen vorgenommen, und zwar absichtlich wieder unter Anwendung der statischen Methode. Da die von mir gefundenen höhern Drucke (bez. niedrigern Siedepunkte) möglicherweise davon herrühren konnten, dass Luft in die mit Flüssigkeit versehene Barometerröhre eingetreten

war, was sich bei meinem frühern Apparate nicht kontrollieren liess, so wurde diesmal ein Verfahren angewandt, welches eine solche Beimischung jederzeit zu erkennen gab. Ich benutzte Barometerröhren, deren oberes Ende in eine umgebogene kapillare Spitze auslief, ähnlich wie sie Raoult[1]) bei seinen Versuchen über die Dampfdrucke ätherischer Lösungen angewandt hatte, und verband das untere Ende durch einen langen Kautschukschlauch mit einem Quecksilber enthaltenden Glasgefässe, welches an einem Stativ auf und nieder bewegt werden konnte. Durch Heben und nachheriges Senken des Gefässes liess man das Quecksilber in der Röhre emporsteigen, sog von der Flüssigkeit durch die offene Spitze ein und schmolz letztere unter Belassung einer sehr kleinen Luftsäule zu. Wurde sodann durch starkes Senken des Quecksilbergefässes das Vakuum hergestellt, so entwickelte sich anfangs von den Glaswandungen sowie aus der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Luft, welche man aus der wieder geöffneten Spitze austrieb, und diese hierauf abermals zuschmolz. Zur Erhitzung der Barometerröhren, deren drei zugleich an einem Stativ befestigt und mit dem Kautschukschlauche verbunden waren, dienten zwei darüber gestülpte Kasten aus Kupferblech, deren Vorder- und Rückseiten Glimmerplatten besassen. Die Luft des innern Gehäuses wurde durch eine Reihe von kleinen Gasflammen erwärmt, die an dem unten offenen Zwischenraum der beiden Kasten brannten. Um die Röhren sowie die daneben angebrachten Thermometer vor Wärmestrahlung zu schützen, waren die innern Metallwandungen des Gehäuses mit Asbestpappe bekleidet; ferner sorgte ein auf und nieder gehender Rührer für stetige Mischung der erhitzten Luft.

Bei der Instandsetzung der Barometer ergab sich, dass es niemals möglich war, ein vollkommenes Vakuum zu erhalten, selbst wenn die Operation des Austreibens der Luft unter gleichzeitiger Erwärmung der Röhren fünf bis siebenmal wiederholt wurde. Hatte man den Apparat bei Ausführung von Tensionsbestimmungen mehrere Stunden erhitzt, so fand sich am Schlusse nach dem Heben der Quecksilbersäule das anfänglich vorhandene kleine Luftbläschen meist wieder erheblich vergrössert. In solchen Fällen liessen sich die erhaltenen zu hohen Dampftensionen auf die Weise korrigieren, dass man das Volum der in der Spitze angesammelten Luft bestimmte, und zwar durch Anbringen einer Marke, Abbrechen an dieser Stelle und Auswägen der Spitze mit Quecksilber.

---

[1]) Raoult, Diese Zeitschr. **2**, 355.

Mit diesem Apparate habe ich, nachdem in die drei Röhren Propionsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure eingefüllt worden war, einige Beobachtungsreihen ausgeführt, wobei Herr Dr. Rimbach die Gefälligkeit hatte, Hilfe zu leisten. Die Differenz zwischen den Quecksilberkuppen in der Dampfröhre und dem ausserhalb des Luftbades befindlichen Gefässe wurde mit einem Fuessschen Kathetometer gemessen, und derselbe vom Barometerstande abgezogen. Das Verfahren unterschied sich also noch dadurch von meinem frühern, dass ein normales Barometer und nicht ein luftenthaltendes Anwendung fand. Behufs möglichst richtiger Reduktion der Quecksilbersäulen auf 0° wurde die Temperatur derselben an verschiedenen Stellen ermittelt. — Im übrigen bemerke ich noch, dass obgleich der Apparat gut funktionierte, das Arbeiten mit demselben doch etwas umständlich war.

Zur Bestimmung der Dampftension der Propionsäure diente ein aus der Kahlbaumschen Fabrik bezogenes Präparat, welches nach vorheriger Entwässerung mit glasiger Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid den Siedepunkt 140·2° bei 752·7 mm Barometerstand besass. Bei Ausführung der Versuche wurde mehr darauf gesehen, für wenige Temperaturen die Drucke möglichst sicher zu erhalten, statt bei vielen zu beobachten. Die am Schlusse zurückgebliebene Luftblase war so klein, dass auf deren Volumbestimmung verzichtet werden konnte.

Temp.	Beob. Druck	Temp.	Beob. Druck
20·81°	4·0 mm	100·15	184·9 mm
42·32	14·0	101·02	189·3
59·29	30·5	122·44	419·0
80·16	81·3	142·16	802·7
83·97	94·8	142·46	812·0

Aus der hiernach gezeichneten Kurve wurden die Werte:

$T =$	20°	$E =$	4·0 mm
	80		80·5
	140		750·0

entnommen, welche für die Konstanten der Interpolationsformel $\log E = a + b\alpha^t$ folgende Zahlen ergaben, die ich mit den von Schmidt gefundenen sowie meiner frühern Formel zusammenstelle:

		a	$\log b$	$\log \alpha$	t
Landolt.	Neue Formel:	5·68384	— 0·706012	0·997854 − 1	$T - 20°$
Schmidt	Präp. A	5·11714	— 0·614595	0·997386 − 1	$T - 38·9°$
	„ B I	4·98316	— 0·602651	0·997238 − 1	$T - 38·9$
	„ B II	5·11815	— 0·614702	0·997366 − 1	$T - 40·1°$
Landolt.	Alte Formel:	9·70174	— 0·952761	0·999084 − 1	$T - 10°$

Hieraus sind die nachstehenden Tensionen berechnet worden, sowie auch, um mit den Angaben Richardsons vergleichen zu können, die Siedepunkte für gegebene Temperaturen.

	Landolt		Schmidt		
Temp.	Alte Beob.	Neue Beob.	Präp. A	Präp. B I	Präp. B II
20°	8·3 mm	4·0 mm	3·2 mm	2·9 mm	2·9 mm
30	12·7	7·0	5·9	5·5	5·5
40	19·2	12·0	10·6	10·1	9·9
50	28·7	20·0	18·5	17·8	17·4
60	42·7	32·6	31·0	30·3	29·4
70	62·9	51·8	50·4	49·7	48·2
80	92·0	80·5	79·9	79·2	76·7
90	133·5	122·5	123·1	122·8	119·0
100	192·1	182·6	184·9	185·1	179·7
110	274·4	267·0	271·3	272·1	264·9
120	389·0	383·2	389·3	390·6	381·6
130	547·5	540·7	546·7	548·4	538·1
140	765·2	750·3	752·9	754·0	743·6

	Landolt		Schmidt			Richardson
Druck	Alte Beob.	Neue Beob.	Präp. A	Präp. B I	Präp. B II	
50 mm	64·2°	69·2°	69·8°	70·1°	70·8°	72·0°
100	82·2	85·1	85·1	85·2	86·0	86·7
200	101·1	102·4	102·0	102·0	102·7	103·5
300	112·6	113·2	112·7	112·6	113·3	113·3
400	120·8	121·2	120·8	120·7	121·3	121·5
500	127·3	127·7	127·3	127·2	127·8	128·4
600	132·7	133·1	132·8	132·8	133·3	133·4
700	137·3	137·8	137·7	137·6	138·1	137·7
760	139·8	140·4	140·3	140·3	140·7	140·3

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass meine neuen Beobachtungen für Temperaturen bis zu etwa 110° erheblich kleinere Tensionen ergeben haben als die alten, und dass dieselben den von Schmidt gefundenen nahe stehen. Was die Siedepunkte betrifft, so stimmten meine frühern Versuche von 300 mm Druck an bereits mit den andern Angaben überein, die neuen fallen auch schon bei den niedrigen Drucken mit denselben zusammen. Wenn die von mir für die Temperaturen von 20° bis 70° beobachteten neuen Tensionen noch etwas grösser sind, als diejenigen von Schmidt, so kann dies von der erwähnten kleinen Luftblase herrühren, deren Einfluss bei dem anfänglich vorhandenen kleinern Dampfvolum beträchtlicher war, als bei dem später vergrösser-

ten; anderseits ist aber auch zu bemerken, dass Schmidt erst von 40° an beobachtet hat und die von ihm für 20° und 30° gegebenen Zahlen auf Extrapolation beruhen. Aus den Beobachtungen von Richardson würden übrigens für die Dampfdrucke bei niedrigen Temperaturen noch kleinere Werte resultieren, als sie Schmidt erhalten hat.

Eine ausgedehnte Versuchsreihe, welche ich mit normaler Buttersäure angestellt hatte, führte zu Dampftensionen, welche ungefähr in der Mitte zwischen den Schmidtschen und meinen frühern liegen. Die Zahlen sind jedoch nicht der Mitteilung wert, weil, wie sich erst später herausstellte, das angewandte Präparat mit einer beträchtlichen Menge Methakrylsäure verunreinigt war, ein Vorkommen, welches auch Schmidt bereits beobachtet hat. Da der Siedepunkt dieser Substanz bei 160·5°, derjenige der Buttersäure bei 162° liegt, so ist durch fraktionierte Destillation keine Trennung möglich, und man erkennt die Beimischung erst, wenn die Flüssigkeit längere Zeit am Lichte gestanden hat, indem sich allmählich weisse Flocken von polymerisierter Methakrylsäure ausscheiden.

Mit Isovaleriansäure habe ich einige Beobachtungen bei höhern Temperaturen angestellt, wozu ein entwässertes und destilliertes Präparat vom Siedepunkt 175·1° bei Barometerstand 756·3 mm angewandt wurde. Es ergaben sich nachstehende Dampftensionen, die ich mit denjenigen zusammenstelle, welche sich aus den früher von mir sowie Schmidt gegebenen Interpolationsformeln berechnen. Die letzteren waren:

		a	$\log b$	$\log \alpha$	t
Landolt		29·0660	— 1·451274	0·999785 − 1	$T - 20°$
Schmidt	Präp. A	5·1166	— 0·614537	0·997446 − 1	$T - 70·9°$
	Präp. B	5·1166	— 0·614537	0·997451 − 1	$T - 71°$

	Landolt		Schmidt	
Temp.	Alte Beob.	Neue Beob.	Präp. A	Präp. B
100·26°	79·5 mm	50·5 mm	45·0 mm	44·6 mm
120·67	149·1	110·6	110·8	109·9
139·70	266·5	235·2	234·3	232·3
142·80	292·8	261·4	262·7	260·4
151·45	380·4	350·9	357·4	354·2
161·4	513·3	500·0	499·9	495·5
172·0	705·2	695·9	699·8	693·6
182·6	967·3	953·5	960·1	951·3
188·8	1162·6	1155·1	1144·8	1134·3

Auch hier zeigt sich meist eine nahe Übereinstimmung der neuen Beobachtungen mit den von Schmidt ausgeführten, während meine alten erst bei Temperaturen über 140° sich anschliessen.

Nach den vorstehenden Untersuchungen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass ein Teil meiner frühern Dampfdruckmessungen entschieden zu hohe Resultate gegeben hat. Da die Abweichungen immer nur bei den niedrigen Temperaturen auftreten und bei den höhern verschwinden, so muss von den beiden Apparaten, welche ich benutzte, es der barometrische gewesen sein, bei welchem eine Fehlerquelle ins Spiel getreten ist. Schmidt spricht in seiner Abhandlung die Vermutung aus, es könne bei meinen Versuchen die Säure, welche man in der Barometerröhre von unten aufsteigen liess, Luft mitgerissen haben, die an den Wandungen adhärierte. Dass dieser Umstand ohne Zweifel bis zu einem gewissen Grade gewirkt hat, davon konnte ich mich bei den Versuchen mit dem neuen Apparate überzeugen, aber die letztern zeigten auch, dass die Menge der dadurch in das Vakuum eingedrungenen Luft keinenfalls so bedeutend war, um die aufgetretenen grossen Differenzen zu verursachen. Bei Wasser, Methylalkohol und Ameisensäure, deren Tensionen richtig ausfielen, hat sich überhaupt der genannte Einfluss noch gar nicht bemerkbar gemacht, was offenbar daran liegt, dass bei diesen Substanzen der gebildete Dampfraum gross war, während er bei den später untersuchten Säuren mit zunehmender Schwerflüchtigkeit derselben immer kleiner wurde; damit stimmt auch die Erscheinung, dass die Dampftensionen von der Essigsäure gegen die Valeriansäure hin in steigendem Grade zu hoch ausfielen. Indessen muss doch neben der genannten Fehlerquelle noch eine andere mitgewirkt haben. Ob vielleicht weitere Luftmengen durch einen minimalen Kanal eingedrungen sind, welcher an einer der vielen Anschmelzstellen zwischen der Spitze der Barometerröhre und der Leitung zur Luftpumpe vorhanden sein konnte, lässt sich nicht mehr feststellen; ich bemerke nur, dass mir dieser Umstand früher bei einem Eudiometer einmal vorgekommen ist. Leider konnten bei meinem Dampfspannungsapparat die Röhren nicht geneigt werden, da sie innerhalb des schweren kupfernen Wasserbades standen, sonst wäre das Vorhandensein von Luft leicht entdeckt worden.

Wenn Schmidt in seiner Abhandlung bemerkt, „es bleibe rätselhaft die sehr gute Übereinstimmung meiner Tensionszahlen für Wasser mit den von Regnault und Magnus erhaltenen, sowie der Umstand, dass bei der Prüfung beide Apparate übereinstimmende und anschliessende Resultate lieferten, wonach in diesen Fällen die Barometer zufälliger Weise luftfrei gewesen sein müssten," so ist diese Äusserung durchaus nicht zutreffend. Wie oben nachgewiesen, stimmen meine Resultate nicht nur bei Wasser, sondern auch bei Methylalkohol und Ameisensäure mit denjenigen der andern Beobachter überein, und ferner

kam es auf völlige Luftleere bei meinen beiden Barometern gar nicht an, sondern darauf, dass dieselben mittelst der Quecksilberpumpe auf genau den gleichen Grad von Luftverdünnung gebracht wurden. Schmidt führt an, es seien ihm alle Barometer, welche er auf ähnliche Weise wie ich herzustellen versuchte, missglückt; dies konnte doch nur in dem Falle eintreten, wo durch einen äussern Umstand, wie beim Einfüllen der Flüssigkeit, der Luftgehalt der einen Röhre sich vermehrte. Wenn sich dies auch nicht ganz vermeiden lässt, so zeigen doch die Versuche mit den oben erwähnten drei Substanzen, dass man nach meinem frühern Verfahren bei genügend grossem Dampfraum wohl richtige Resultate erhalten konnte. Immerhin würde ich bei nochmaliger Ausführung von Tensionsbestimmungen entschieden die dynamische und nicht mehr die statische Methode anwenden.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 3 Textfiguren.)

Als ich in **9**, 3, 323. 1892 dieser Zeitschrift meine Beobachtungen über die labilen Zustände der Gemenge von unterschwefligsaurem oder essigsaurem Natron mit Kali- und Natronsalpeter mitteilte, glaubte ich die beiden ersteren wasserhaltigen Salze ohne weiteres als einheitliche Stoffe behandeln zu können. Das ist jedoch nicht unter allen Umständen erlaubt, sondern, wie aus meiner letzten Arbeit[1]) hervorgeht, nur so lange, als sie entweder nur fest oder nur flüssig sind. Für Hydrate giebt es nach der dort gemachten Voraussetzung keinen gasförmigen Zustand, weil bei Druckverminderung Abscheidung von Wasserdampf und Bildung von wasserfreiem Salz angenommen wird. Da sich nun die in der Eingangs erwähnten Arbeit beschriebenen Versuche nur auf solche Zustände beziehen, bei welchen die Hydrate unzersetzt bleiben, so verlieren sie nicht an Beweiskraft. In der vorliegenden Arbeit werde ich zu zeigen versuchen, welche Gleichgewichtszustände sich theoretisch ergeben, wenn man die Hydrate nicht als einheitliche Stoffe, sondern als Verbindungen der Salze mit Wasser auffasst und den Wassergehalt verändert; darauf werde ich die Versuche mitteilen, welche diese Folgerungen bestätigen.

Zuvor habe ich aber noch auf einen Umstand aufmerksam zu machen. Ich habe nämlich jene Salze wie Stoffe behandelt, welche sich beim Erstarren ausdehnen; zu dieser irrtümlichen Annahme veranlasste mich das ausnahmslos erfolgende spätere Zerspringen der bei den Versuchen benützten Reagenzgläser. Da mich aber späterhin diese Annahme mit theoretischen Erwägungen in Widerspruch brachte, so stellte ich direkte Volumenmessungen an und fand, dass die reinen Hydrate und ihre Gemenge mit Salpeter sich beim Erstarren zusammenziehen. Sonach scheinen also auf den ersten Blick alle in jener Arbeit gezogenen

[1]) Diese Zeitschr. (2) **11**, 145. 1893.

kam es auf völlige Luftleere bei meinen beiden Barometern gar nicht an, sondern darauf, dass dieselben mittelst der Quecksilberpumpe auf genau den gleichen Grad von Luftverdünnung gebracht wurden. Schmidt führt an, es seien ihm alle Barometer, welche er auf ähnliche Weise wie ich herzustellen versuchte, missglückt; dies konnte doch nur in dem Falle eintreten, wo durch einen äussern Umstand, wie beim Einfüllen der Flüssigkeit, der Luftgehalt der einen Röhre sich vermehrte. Wenn sich dies auch nicht ganz vermeiden lässt, so zeigen doch die Versuche mit den oben erwähnten drei Substanzen, dass man nach meinem frühern Verfahren bei genügend grossem Dampfraum wohl richtige Resultate erhalten konnte. Immerhin würde ich bei nochmaliger Ausführung von Tensionsbestimmungen entschieden die dynamische und nicht mehr die statische Methode anwenden.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 3 Textfiguren.)

Als ich in **9**, 3, 323. 1892 dieser Zeitschrift meine Beobachtungen über die labilen Zustände der Gemenge von unterschwefligsaurem oder essigsaurem Natron mit Kali- und Natronsalpeter mitteilte, glaubte ich die beiden ersteren wasserhaltigen Salze ohne weiteres als einheitliche Stoffe behandeln zu können. Das ist jedoch nicht unter allen Umständen erlaubt, sondern, wie aus meiner letzten Arbeit[1]) hervorgeht, nur so lange, als sie entweder nur fest oder nur flüssig sind. Für Hydrate giebt es nach der dort gemachten Voraussetzung keinen gasförmigen Zustand, weil bei Druckverminderung Abscheidung von Wasserdampf und Bildung von wasserfreiem Salz angenommen wird. Da sich nun die in der Eingangs erwähnten Arbeit beschriebenen Versuche nur auf solche Zustände beziehen, bei welchen die Hydrate unzersetzt bleiben, so verlieren sie nicht an Beweiskraft. In der vorliegenden Arbeit werde ich zu zeigen versuchen, welche Gleichgewichtszustände sich theoretisch ergeben, wenn man die Hydrate nicht als einheitliche Stoffe, sondern als Verbindungen der Salze mit Wasser auffasst und den Wassergehalt verändert; darauf werde ich die Versuche mitteilen, welche diese Folgerungen bestätigen.

Zuvor habe ich aber noch auf einen Umstand aufmerksam zu machen. Ich habe nämlich jene Salze wie Stoffe behandelt, welche sich beim Erstarren ausdehnen; zu dieser irrtümlichen Annahme veranlasste mich das ausnahmslos erfolgende spätere Zerspringen der bei den Versuchen benützten Reagenzgläser. Da mich aber späterhin diese Annahme mit theoretischen Erwägungen in Widerspruch brachte, so stellte ich direkte Volumenmessungen an und fand, dass die reinen Hydrate und ihre Gemenge mit Salpeter sich beim Erstarren zusammenziehen. Sonach scheinen also auf den ersten Blick alle in jener Arbeit gezogenen

[1]) Diese Zeitschr. (2) **11**, 145. 1893.

Schlüsse falsch zu sein. Indessen ist der Schaden nicht so gross, denn wie ich in meiner letzten Arbeit zeigte, kann man die allgemeine Form der Isotherme für die Stoffe, welche sich beim Erstarren ausdehnen, gleich derjenigen für die Stoffe annehmen, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, wobei nur die Wörter „fest“ und „flüssig“ zu vertauschen sind. Es sind daher die damals beschriebenen Versuche nur auf andere Zweige der Isotherme zu beziehen. Ich brauche hier nicht weiter zu erörtern, welche Teile der Isotherme das sind, weil die Sache zu einfach ist. Ich habe versucht die Ursache des Zerspringens der Proberöhrchen nach dem Erstarren der Lösungen zu ermitteln, allein ich kam bis jetzt zu keinem Resultate. Ich glaubte zunächst, es könne ein Verwittern an der Luft die Veranlassung geben, und schmolz die Röhrchen zu, allerdings zersprangen dann einzelne nicht, aber die grössere Mehrzahl zersprang doch; und die ganz gebliebenen zersprangen alle bei gelindem Erwärmen über der Flamme.

Es ist möglich, dass eine Verschiedenheit der Wärmeausdehnungskoëffizienten des Glases und der festen Gemenge die Ursache ist, allein bestimmtes weiss ich darüber nicht.

Was nun die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse der erwähnten Hydrate und ihrer Gemenge mit Salpeter anlangt, so besteht die Aufgabe darin die Isothermenfläche für den entsprechenden Fall zu konstruieren. Dieser unterscheidet sich von den ähnlichen in der vorigen Arbeit besprochenen[1]) nur dadurch, dass das Hydrat bei jener Temperatur flüssig sein kann. Für das wasserfreie Salz und das Wasser bleibt also alles beim alten. Selbstverständlich verwende ich auch dieselben Koordinaten wie früher. Was zunächst die Isotherme des Hydrats anlangt, so glaube ich sie ganz ähnlich annehmen zu dürfen, wie für einen einheitlichen Stoff, also wie Fig. 1a S. 147 der vorigen Arbeit, wobei aber noch einige neue Teile hinzutreten, welche sich mit Hilfe der Isotherme des Hydrats in Fig. 3 S. 152 ergeben. Gehen wir hier mit der Temperatur hinauf, so entsteht bei h ein Wendepunkt (man denke sich qgh nach unten hin vervollständigt) analog dem Wendepunkt bei W in Fig. 1c, S. 147, der übrigens besser hätte hervorgehoben werden sollen. Steigt die Temperatur noch mehr, so erhalten wir die aus Fig. 1 ersichtliche Form der Isotherme; wenn wir zunächst alles labil theoretische ausser acht lassen, so haben wir von k bis i homogenes Dampfgemenge, von i bis h Dampfgemenge und festes Salz, in h nur noch Wasserdampf und festes Salz, von h bis g findet Kompression beider statt. Nun sind in g zwei Fälle möglich, es tritt ent-

[1]) Diese Zeitschr. (2) **11**, 145. 1893.

weder eine labile Lösung auf oder nicht. Im ersten Fall haben wir von g bis e labile flüssige Lösung und Wasserdampf, in h nur noch flüssige

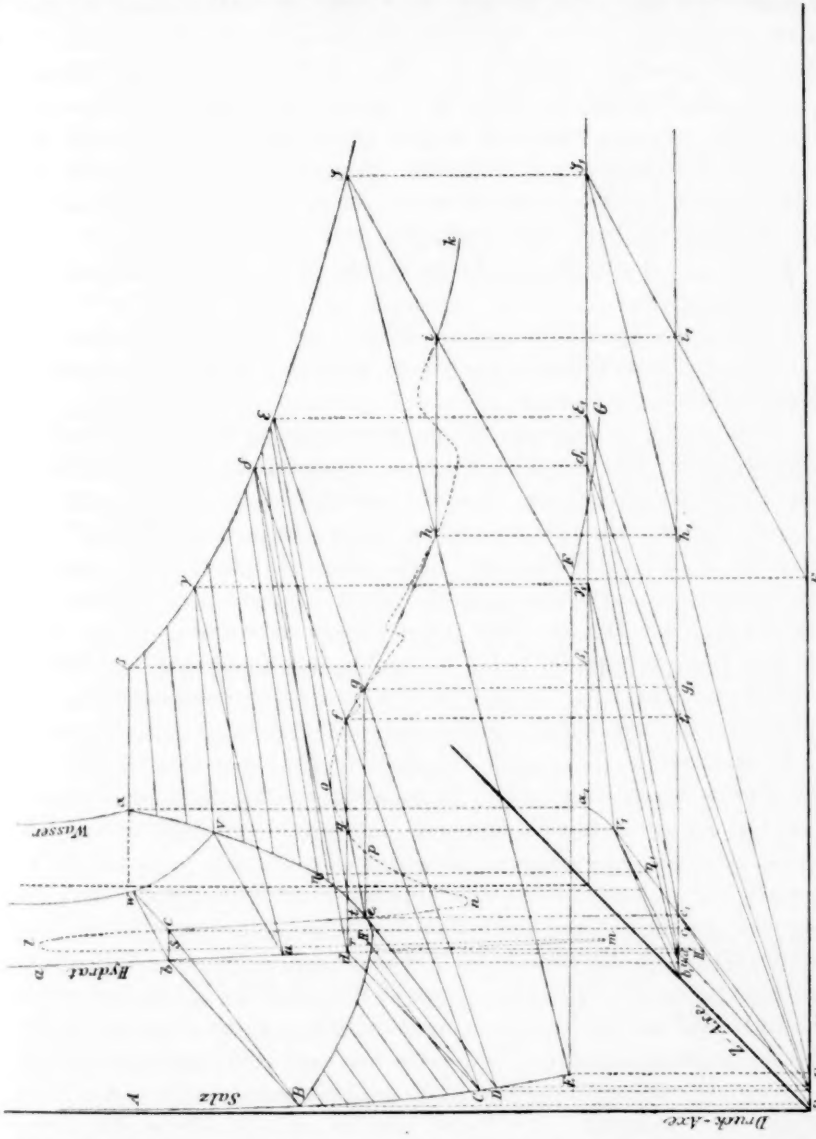


Fig. 1.

Lösung, ebenso von e bis c, in c tritt Festwerden ein, von c bis b bestehen labile Lösung und festes Hydrat nebeneinander, von b bis a haben wir nur festes Hydrat. Wird in Punkt g die labile Lösung ver-

mieden, so findet bis f lediglich Kompression statt, in f beginne die Bildung des festen Hydrats, welche in d vollendet sein möge, von d bis b haben wir nur festes Hydrat, in b trifft der stabile Teil der Isotherme mit dem labilen zusammen, so dass von da ab nur noch der stabil feste Zustand vorhanden ist. Was die theoretischen Teile anlangt, so habe ich dieselben beiläufig durch punktierte Linien angegeben; für den einen wie den andern Übergang muss natürlich die Summe der oberhalb der empirischen Isotherme gelegenen Segmente gleich der Summe der unterhalb gelegenen sein. Im ersten Fall ist also für die vom Punkt g ab nach links gelegenen Teile

Fläche slc + Fläche $pqofg$ = Fläche $budmrs$ + Fläche enp,

im zweiten Fall

Fläche $rslct$ + Fläche qof = Fläche dmr + Fläche $tenpq$.

Für die zu den Teilen fg, gh, hi gehörigen Wellen gilt natürlich ganz ähnliches.

Was nun die Isothermenfläche selbst anlangt, so sehen wir sofort, dass, wenn wir von den labil-flüssigen Zuständen des Hydrats absehen, genau dieselbe Fläche zum Vorschein kommt, wie in Fig. 3, S. 152 der vorigen Arbeit. Dieselbe ist in der Figur nur angedeutet durch die Dreiecke $E\zeta F$, $Cd\delta$ und $uv\gamma$ sowie durch die Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung αvw. Dazu kommen noch folgende labilen Teile: das Dreieck $De\varepsilon$ (seine Ebene ist ebenso wie die aller übrigen Dreiecke parallel zur ZV-Ebene); der Zweig veB der sich in v gabelnden Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung senkt sich anfänglich bis zur Ecke e dieses Dreiecks und steigt von da wieder aufwärts zum Punkte B auf der theoretischen Isotherme des Salzes. Der Punkt B hat dieselbe Druckkoordinate wie die Punkte b, c und w. Der Teil $Bcwve$ entspricht homogen flüssigen labilen Zuständen. Nach rechts und links hin schliessen sich daran die Konoïde $ev\gamma\varepsilon$ und BDe; ersteres hat zu Leitkurven die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung und die theoretische Isotherme des Wassers, es entspricht flüssiger labiler Lösung in Berührung mit Wasserdampf, es ist eine Fortsetzung des Konoïds $v\alpha\beta\gamma$. Das links gelegene Konoïd BDe hat zu Leitkurven die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung und die theoretische Isotherme des Salzes, es entspricht festem Salz und labiler flüssiger Lösung.

Von besonderem Interesse sind die Erzeugenden CH und $\delta\eta$ der letzten zwei Konoïde. Sie liegen nämlich in der Ebene des Dreiecks $Cd\delta$, welches zur stabilen Fläche gehört. Während aber CH in dieses Dreieck selbst hineinfällt, ist das mit $\delta\eta$ nicht der Fall. Die Punkte von CH können also gleichzeitig stabilen und labilen Zuständen

entsprechen, ganz so wie es der Fall ist mit dem Punkte N in Fig. 5, S. 561, **8**, 5, 1891 oder in Fig. 1a, S. 147, **11**, 2, 1893 dieser Zeitschrift.

Die Dreiecke Bbc und wbc vermitteln den Übergang von den labilen Teilen der Fläche zu den stabilen; sie entsprechen festen Zuständen und labil-flüssigen.

Ausser den eben besprochenen labilen Teilen haben wir natürlich noch eine Reihe anderer, welche Teilen der theoretischen Fläche entsprechen, so z. B. die Fortsetzung des Teiles $Bcwve$ u. s. w.

Mir schien es nun von Interesse, die den Konoïden BDe und $cv\gamma\varepsilon$ entsprechenden Zustände zu verwirklichen, was unschwer gelang. Man kann sehr leicht eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem oder essigsaurem Natron ohne Wasserdampf dadurch in einen labilen Zustand bringen, dass man sie in den geschlossenen Schenkel eines Apparats zum Nachweis des Mariotteschen Gesetzes (nach Weinhold) bringt und den offenen Schenkel senkt. Ist der geschlossene Schenkel mit einem Hahn absperrbar, so ist die Füllung sehr einfach. Beim Vergrössern des Volumens sollte man nun erwarten, dass sich der labile Zustand auslöst und ein stabiler oder besser gesagt der denkbar stabilste einstellt, das ist aber entweder flüssige stabile Lösung in Berührung mit Dampf oder festem Salz; statt dessen erhielt ich aber fast durchweg das nicht erwartete, nämlich labil flüssige Lösung in Berührung mit Dampf entsprechend dem Konoïd $cv\gamma\varepsilon$. Was mich am meisten überraschte, war dabei der Umstand, dass selbst so heftige Erschütterungen, dass der Apparat in Gefahr kam, ein teilweises Festwerden nicht hervorriefen; ich konnte dasselbe nur erreichen, indem ich durch den offenen Schenkel durch das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber mitten eines blanken Eisendrahtes ein Stückchen festen Salzes in die Lösung brachte; es bildete sich dann Salz, Lösung und Dampf. Ich kann hier gleich erwähnen, dass allem Anscheine nach die labilen Lösungen an Stabilität gewinnen, wenn der Druck vermindert wird; es zeigte sich das auch bei allen später zu beschreibenden Versuchen. Bei den Versuchen in den Reagenzgläsern erhält man das Gemenge bei geringerem Druck dadurch, dass man während des Siedens der flüssigen heissen Lösung das Glas zuschmilzt.

Was die dem Konoïd DBc entsprechenden Zustände anlangt, so liessen sich dieselben etwas einfacher erhalten, weil ich bei gewöhnlichem Barometerstande arbeiten konnte. Wenn man unterschwefligsaures oder essigsaures Natron (Hydrat) schmilzt und die Lösung warm in ein Proberöhrchen filtriert, so braucht man dieselbe nur einige Zeit sieden zu lassen, um etwas Wasser auszutreiben. Beim Erkalten kann

nun dreierlei eintreten, entweder stellt sich sofort der stabile feste Zustand her, oder der der theoretischen Fläche entsprechende homogene labil-flüssige oder der dem labilen Konoïd BDe entsprechende teils feste, teils labil-flüssige Zustand. Wenn schon das letztere verhältnismässig das seltenere war, so habe ich es doch so ausserordentlich häufig eintreten sehen, dass kein Zweifel obwalten kann. Dass der Zustand ein labiler ist, erkennt man leicht, wenn man einen Krystall in das Gemenge wirft; es erstarrt dann unter Erwärmung. Oft hat man den Zustand vor sich, ohne ihn sofort zu erkennen; ist nämlich das Gemenge ziemlich wasserarm, so bildet sich eine fast homogene halbdurchscheinende Masse, die man beim flüchtigen Anschauen leicht für fest halten kann; man erkennt jedoch die Natur des Gemenges sofort beim Hineinwerfen eines Krystalls. Zustände entsprechend dem labilen Dreieck Dee kann man aus diesen ableiten mittels des vorerwähnten Weinholdschen Apparats, hat man einmal ein solches labiles Gemenge unter Luftabschluss, so braucht man nur den Druck zu vermindern, um noch Wasserdampf in Berührung mit demselben zu erhalten. Es darf bei diesen Versuchen ein Umstand nicht vergessen werden; die erwähnten Salze krystallisieren nämlich mit mehreren Molekülen Wasser, und es ist nicht undenkbar, dass noch labile Hydrate existieren. Es können daher die oben erwähnten Versuche sich auf Teile einer noch komplizierteren Fläche beziehen, als ich sie konstruiert habe. Wenn aber diese aus der einfachen Fläche (übrigens unschwer) zu entwickelnde Fläche experimentell bestätigt werden kann, so muss jene um je eher möglich sein.

Nachdem ich so für diesen einfachen Fall die Existenz der wichtigsten Teile der Isothermenfläche durch das Experiment wahrscheinlich gemacht zu haben glaube, werde ich im folgenden versuchen die Isothermenfläche auch für den Fall zu konstruieren, für welchen wir in den Gemengen von Wasser mit Salpeter und einem der beiden anderen eben erwähnten Salzen ein Beispiel haben. Allgemein gesprochen ist das der Fall, wenn wir es mit den Lösungen zweier Salze in Wasser zu thun haben, von denen nur das eine mit Wasser ein Hydrat bilden kann, welches bei der vorhandenen Temperatur labil flüssig sein kann, während die Salze selbst nur fest oder gasförmig sein können. Der Einfachheit halber schliesse ich die Möglichkeit von Mischkrystallen und labilen Hydraten aus. In Fig. 2 ist das System der entsprechenden Flächen skizziert. In der Ebene $z = 0$ liegen die Isothermen der beiden Salze und ihrer Gemenge; eine der letzteren ist besonders hervorgehoben $ABCKDEFGH$; HG entspricht homogenem dampfförmigem Gemenge beider, in G fängt das zweite Salz an fest zu werden, und

es entspricht GF festem zweitem Salz und beiden im dampfförmigen Zustand. FE entspricht festem zweitem und dampfförmigem erstem; in

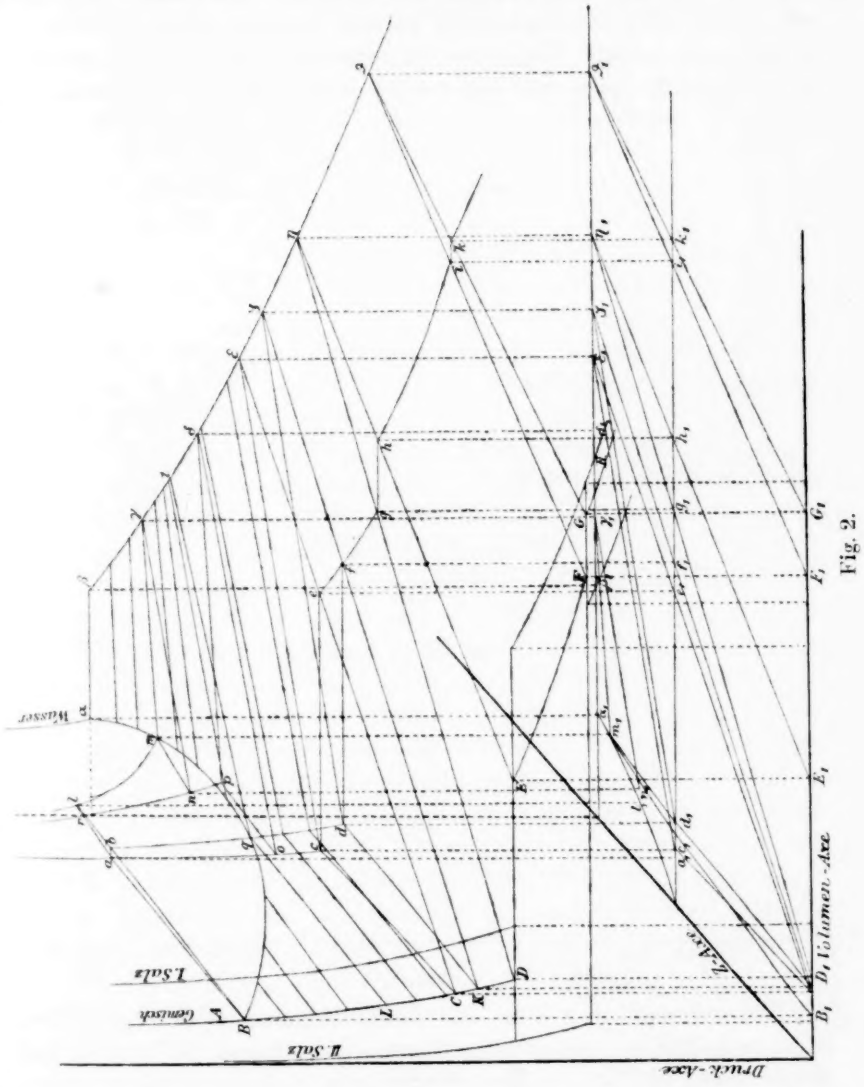


Fig. 2.

E fängt das erste an fest zu werden und ED entspricht festem zweitem, festem erstem und dampfförmigem erstem Salz, $DKCBA$ entspricht beiden im festen Zustand. In der Ebene $z = 1$ liegt die Isotherme des Wassers $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta$. In Fig. 3 ist die Isotherme eines Gemenges eigens

gezeichnet. Bis zum Punkt f haben wir nach rechts hin nichts neues; von rechts nach links gehend haben wir dieselben Zustände wie auf der Isotherme $ABCKDEFGH$ in Fig. 2 bis zum Punkte K in Berührung mit Wasserdampf. In f ist nun zweierlei möglich, entweder es wird der stabile Weg $feca$ eingeschlagen oder der labile $fdqba$. Im ersten Fall haben wir von f bis e beide Salze fest in Berührung

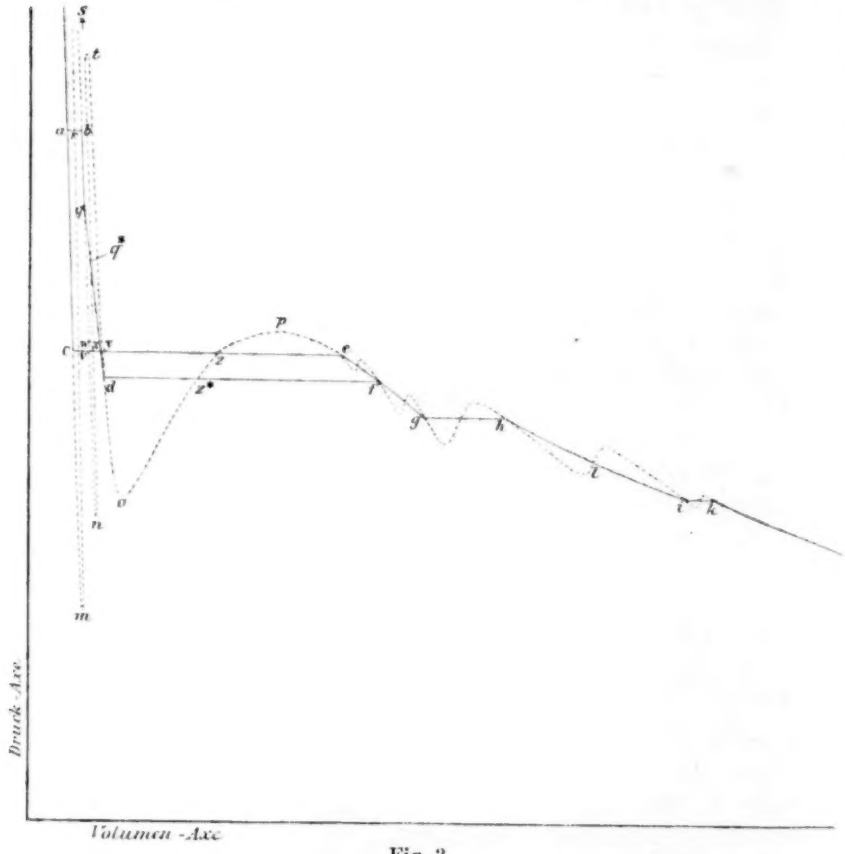


Fig. 3.

mit Wasserdampf, in e möge das zweite beginnen Hydrat zu bilden, dann entspricht ec beiden festen Salzen, dem Hydrat des zweiten und Wasserdampf, in c ist kein Wasserdampf mehr vorhanden, und wir haben von c bis a und weiter nur erstes festes Salz und festes Hydrat des zweiten. Im zweiten Fall beginne in f die Bildung der labilen flüssigen Lösung des zweiten, dann entspricht fd festem erstem Salz, flüssiger Lösung des zweiten und Wasserdampf, in d ist kein Dampf mehr vor-

handen, so dass wir dort nur erstes Salz und Lösung des zweiten haben, das Stück dq entspricht denselben Zuständen, aber es darf wohl angenommen werden, dass mit zunehmendem Druck die Löslichkeit des ersten Salzes in der labil flüssigen Lösung des zweiten mit zunehmendem Druck steigt, so dass noch ein homogenes Stück qb folgt. In b beginne dieses fest zu werden, und in a sei alles fest geworden; von a an entspricht dann wieder die Isotherme nur nach stabilen Zuständen.

Für die erste Art des Übergangs findet statt:

$$\text{Fläche } com + wxn + yoz = \text{Fläche } vws + xyt + zep,$$

für die zweite Art

$$\begin{cases} \text{Fläche } arm = \text{Fläche } rbs \\ \text{Fläche } qq^*n = \text{Fläche } q^*dt \\ \text{Fläche } dz^*o = \text{Fläche } z^*fp. \end{cases}$$

Da das Stück von a nach oben keinen homogenen Zuständen entspricht, so gehören zu ihm noch eine Hebung und Senkung, die aber der Einfachheit halber weggelassen sind.

In Fig. 2 sind alle theoretischen Teile dieser Isotherme weggelassen. Wenn wir in der durch Fig. 2 angedeuteten Fläche nur die stabilen Teile berücksichtigen, so bieten dieselben nichts neues, wir haben dann einen Spezialfall der Fläche in Fig. 7, S. 162 der vorigen Arbeit vor uns. Das Dreieck $Cc\varepsilon$ entspricht beiden festen Salzen, Hydrat des zweiten und Wasserdampf. Unter der Voraussetzung, dass das Hydrat früher in Lösung geht, als das erste Salz, entspricht Dreieck $op\delta$ gelöstem Hydrat, festem Hydrat, erstem Salz und Wasserdampf; das Dreieck $nm\gamma$ entspricht flüssiger Lösung des Hydrats und des ersten Salzes, festem erstem Salz und Wasserdampf. Das Konoïd $am\gamma\beta$ entspricht der Lösung beider Salze und Wasserdampf; aml ist die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung. Das Konoïd $BCca$ (dessen Erzeugende weggelassen sind) entspricht beiden festen Salzen und Hydrat, das Konoïd $aopr$ entspricht festem erstem Salz, Hydrat und flüssiger Lösung beider, das Konoïd $rnml$ festem erstem Salz und flüssiger Lösung beider.

Hat die Isotherme (Fig. 3) auch labil flüssige Teile, so treten noch folgende neuen Teile bei der Fläche auf: zunächst das Dreieck $Kd\zeta$, es entspricht festem erstem Salz, festem zweitem, labiler Lösung des zweiten und Wasserdampf; die Seite Kd entspricht beiden festen Salzen und flüssiger Lösung des zweiten ohne Wasserdampf, ebenso die sich daran anschliessenden Konoïde $Kdql$ und BLq. Die Seite $d\zeta$ entspricht festem erstem Salz, labiler Lösung des zweiten und Wasserdampf, ebenso das sich anschliessende Konoïd $dq\iota\zeta$.

Das sich an $q\iota$ ansetzende Konoïd $qm\gamma\iota$ entspricht beiden Salzen in Lösung und Wasserdampf, es ist die labile Fortsetzung des Konoïds $m\alpha\beta\gamma$, seine eine Leitkurve ist die Fortsetzung mq der sich in m gabelnden Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung, die andere die Isotherme des Wassers. Von q bis B ist die Kurve der vollendeten homogenen Verflüssigung Leitkurve des Konoïds BLq.

Der Teil $Bqmlb$ entspricht homogenen labilflüssigen Zuständen; den Übergang von diesen auf die stabilen Teile vermittelt das Stück $Barlb$. Ändern wir das Mischungsverhältnis der beiden Salze, so ändert sich die Fläche, jedoch bleibt eine Reihe von Punkten in denselben Ebenen; so z. B. alle in den Ebenen der Dreiecke $FG\vartheta$, $DE\eta$, $Kd\zeta$, $Cc\varepsilon$, $op\delta$, $nm\gamma$ gelegenen Punkte. Natürlich bleiben sie in der Ebene nicht an derselben Stelle; beispielsweise kommt Punkt n auf die Isotherme des ersten Salzes zu liegen, wenn der Anteil des zweiten Salzes im Gemenge verschwindet. Anders verhält es sich mit dem Punkt q, für den Fall, dass der Anteil des ersten Salzes im Gemenge gleich null wird, fällt er mit dem Punkt d zusammen, ist das zweite Salz nicht vorhanden, so fällt er mit Punkt b in Punkt a zusammen.

Was nun die Realisierung der den einzelnen Teilen der Fläche entsprechenden Zustände anlangt, so gelang sie mir für die Teile $Bqml$, $BqLKd$, $dq\iota\zeta$ und $qm\gamma\iota$ und zwar mit Gemenge von Wasser und unterschwefligsaurem (resp. essigsaurem) Natron mit Kalisalpeter (resp. Natronsalpeter). Es waren also herzustellen homogene labilflüssige Lösungen ohne Berührung mit Dampf, Gemenge von labilflüssiger Lösung in Berührung mit Salpeter (entsprechend qd) oder beiden wasserfreien Salzen ohne Wasserdampf, labilflüssiger Lösung in Berührung mit Salpeter und Wasserdampf und labilflüssiger Lösung in Berührung mit Wasserdampf allein. Diese Zustände sind alle leicht zu erhalten; ich verfuhr dabei genau so wie bei den vorhin beschriebenen Versuchen. Wenn man in einem Reagenzglase krystallisiertes unterschwefligsaures (oder essigsaures Natron) [Hydrat] schmilzt und Kali- (resp. Natron-) Salpeter darin auflöst, so braucht man nur durch Erhitzen etwas Wasser auszutreiben, um beim späteren Abkühlen entweder eine homogenflüssige Lösung oder ein Gemenge von flüssiger labiler Lösung mit beiden Salzen (wasserfrei) zu erhalten.

Über den ersteren Fall brauche ich nicht viel zu sagen, es sind Zustände entsprechend dem Teil Bqb der Fläche. Im zweiten Fall handelt es sich um die den Teilen BLq resp. $LKdq$ entsprechenden Zustände; um welchen dieser beiden Teile es sich handelt, lässt sich den Gemischen nicht wohl ansehen: dazu bedürfte es genauer quanti-

tativer Bestimmungen. Was das äusserliche Aussehen dieser labilen Gemenge anlangt, so war es durchaus nicht immer das gleiche, sondern je nach der Zusammensetzung sehr verschieden. Dagegen waren die Unterschiede bei den verschiedenen Salzen nicht besonders gross, d. h. die Gemenge mit unterschwefligsaurem Natron und Kalisalpeter verhielten sich ganz ähnlich wie diejenigen mit essigsaurem Natron und Kalisalpeter, ebensowenig zeigte sich ein wesentlicher Unterschied, wenn das unterschwefligsaure Natron durch essigsaures ersetzt wurde. Manchmal waren die Krystalle sehr schön ausgebildet, manchmal bildeten sie nur feine Nädelchen; war das Gemenge sehr wasserarm, so bildete das essigsaure oder unterschwefligsaure Natron mit der Lösung eine fast homogene gallertartigaussehende Masse, in welcher die Salpeterkrystalle in langen Nadeln wirr durcheinander lagen. Oft auch bildeten sich zuerst am Boden Salpeterkrystalle, und von oben her begann das Ausscheiden des anderen Salzes. Nach Auslösen des labilen Zustandes nahm ich in mehreren solcher Fälle (wobei essigsaures Natron verwendet wurde) Bestimmungen des spezifischen Gewichts von verschiedenen Teilen des Gemenges vor und fand für die untere Partie bezogen auf Terpentinöl das spezifische Gewicht 1·9; ganz oben 1·5; reiner Salpeter hatte das spezifische Gewicht 2·0 bis 2·1, es kann also über die Natur der Krystalle kein Zweifel obwalten. Über die den Punkten von qd entsprechenden Zustände habe ich schon in der frühern Arbeit (diese Zeitschrift **9**, 3, 323. 1892) gesprochen. Die dem homogenen flüssigen Teil $blmq$ entsprechenden Zustände erhielt ich einfach durch Zusatz von Wasser zu den homogenflüssigen Lösungen, welche dem Teil Bbq entsprechen; wenn man in eine solche labile Lösung Wasser vorsichtig eintropfen lässt, so findet kein Erstarren statt, und bei gelindem Schütteln mischen sich die Lösungen leicht. Die den beiden übrigen Konoïden $qm\gamma c$ und $dq\iota\xi$ entsprechenden Zustände stellte ich wieder im Weinholdschen Apparat für das Mariottesche Gesetz her, indem ich ausging von Lösungen, welche bei Atmosphärendruck hergestellt wurden. Die dem Konoïd $qm\gamma\iota$ entsprechenden Lösungen wurden aus homogenflüssigen labilen durch Druckminderung hergestellt.

Um flüssiglabile Zustände mit Salpeter und Wasserdampf zu erhalten, liess ich aus einer Lösung von flüssigem unterschwefligsaurem oder essigsaurem Natron ganz wie früher Salpeter auskrystallisieren, setzte dann Wasser zu, aber natürlich nicht so viel, dass der Salpeter wieder gelöst wurde, und verminderte den Druck. Wurde in eine solche labile Lösung ein Krystall von unterschwefligsaurem oder essigsaurem Natron gebracht, so erstarrte ein Teil der Lösung. Das Auslösen der labilen

Zustände erfolgt am sichersten durch Hineinbringen eines Krystalls von unterschwefligsaurem (resp. essigsaurem) Natron oder von gepulvertem Gemisch. Schütteln hilft namentlich bei geringem Druck nicht. Solche Gemenge, welche während des Siedens eingeschmolzen wurden, würde man niemals für labil halten, wenn bloss das Schütteln massgebend wäre; oft erstarren dieselben sogar dann nicht, wenn man die Gläser zu Boden wirft und zertrümmert. Die von Pfaundler[1]) gemachten Mitteilungen über das Verhalten übersättigter Salzlösungen kann ich nur sämtlich bestätigen. Ich habe in Fig. 2 die Fläche wie bereits erwähnt gezeichnet für den Fall, dass Mischkrystalle ausgeschlossen sind. Ich konnte bis jetzt nicht ermitteln, ob dieselben existieren; sollte es der Fall sein, so sind die an der Fläche anzubringenden Änderungen bald gemacht; jedoch wird das Wesen derselben ganz und gar nicht geändert.

Ich habe ausser diesen Versuchen noch eine Reihe von solchen mit Gemengen von unterschwefligsaurem Natron, essigsaurem Natron und Wasser angestellt. Was den Verlauf dieser Versuche anlangt, so fand ich keinen wahrnehmbaren wesentlichen Unterschied mit denjenigen, bei welchen nur ein Salz verwendet wurde. Unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dass die beiden Salze in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden können, lässt sich auch das Flächensystem für ihre Gemenge mit Wasser leicht konstruieren. Das ist aber so leicht, dass eine Zeichnung überflüssig erscheint. Die einzelnen Flächen des Systems stimmen im wesentlichen mit derjenigen in Fig. 1 überein.

Was die dem Konoïd $dq\iota\zeta$ entsprechenden Zustände anlangt, so sind sie schon früher hergestellt worden; allerdings ohne dass die betreffenden Beobachter systematisch dabei zu Werke gegangen wären. Es ist nämlich bekannt[1]), dass man eine übersättigte Lösung eines Salzes nur durch Berührung mit Krystallen desselben Salzes oder mit Krystallen von derselben Form zum Erstarren bringen kann. Wirft man aber einen anders gestalteten Krystall hinein, so bleibt dieser ruhig in der Lösung liegen und ein Erstarren findet nicht statt. Wenn man nun so viel von dem zweiten Krystall sich hätte auflösen lassen, dass die Lösung mit ihm gesättigt gewesen wäre, was hätte man dann anders gehabt, als eine labile flüssige Lösung zweier Salze in Berührung mit einem von ihnen?

[1]) Pfaundler, Lehrb. der Physik. Bd. II, 2, 160. 1879.

Nürnberg, Kreisrealschule 1893.

Über Volumänderungen in wässerigen Lösungen.

Von

M. Rogow.

Vergleicht man die Volumänderungen, welche Wasser als Lösungsmittel erleidet, wenn man in demselben bei grosser Verdünnung je ein Gramm-Äquivalent verschiedener Salze löst, so erkennt man Gesetzmässigkeiten ähnlich denjenigen, welche W. Ostwald bei Untersuchung der Volumänderungen, welche die Neutralisation von Basen durch Säuren begleiten, gefunden hat[1]), nämlich, dass diese Volumänderungen eine additive Eigenschaft darstellen, auch führen die erhaltenen Resultate zu denselben Schlüssen und Anwendungen, die sich gelegentlich jener Untersuchung ergeben haben.

Bei dieser Betrachtungsweise

1. lassen sich alle Gesetzmässigkeiten und Abweichungen von denselben sehr gut beobachten, weil man hier mit grossen Differenzen zu thun hat. Aus demselben Grunde können die Anwendungen mit grösserer Genauigkeit gemacht werden.

2. Da die Metalloxyde meistens schwerlöslich, die Salze dagegen löslich sind, so lassen sich Beziehungen auch unter den Basen erkennen.

3. Da auch andere Eigenschaften der Körper durch die Wirkung, die je ein Gramm-Äquivalent oder Gramm-Molekül auf ein bestimmtes Quantum des Lösungsmittels ausüben, bestimmt werden, so können die nach der oben vorgeschlagenen Art des Vergleichs erhaltenen Resultate mit den nach andern Methoden gewonnenen verglichen werden.

Bei Aufstellung folgender Tabelle wurden W. Ostwalds Daten über die spezifischen Volume von verschiedenen Salzlösungen benutzt. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe, wie in Ostwalds Tabelle[2]). Die zwischen Ammoniak, Kali und Natron stehenden Differenzen beziehen sich auf Ammoniak minus Kali, Kali minus Natron und Ammoniak minus Natron. Die eingeklammerten Differenzen über den Werten der Volumänderungen drücken den Unterschied der bezeichneten Säure

[1]) Journ. für prakt. Chem. **16** u. **18**.

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. I. 2. Aufl. 788.

gegen Buttersäure aus. Die von Ostwald benutzten Lösungen enthielten in einem Kilogramm je ein Gramm-Äquivalent der Basen und Säuren. Nach der Neutralisation wurde von ihm das Volum des gebildeten Salzes aus dem spezifischen Gewicht berechnet. Die Volumänderungen sind bei Ostwald, wie in nachstehender Tabelle, in Kubikcentimetern ausgedrückt.

Zum Verständnis folgender Tabelle möge hier ein Beispiel angeführt werden. Für salpetersaures Kalium finden wir in der Tabelle eine Volumänderung von 38·4 cc angegeben. Diese Zahl ist folgenderweise berechnet worden. Ein Gramm-Äquivalent KNO^3 beträgt 101·1 g, folglich ist des Lösungsmittels, Wassers, angewendet worden $2000 - 101{\cdot}1 = 1898{\cdot}9$ g. Nach der Neutralisation wurde das Volum des salpetersauren Kaliums von Ostwald zu 1937·3 cc gefunden. Da die spezifischen Gewichte von Ostwald bei 20° bestimmt und auf Wasser von 20° als Einheit bezogen worden sind, so ist die Volumänderung des Lösungsmittels beim Lösen von 101·1 g KNO^3 $1937{\cdot}3 - 1898{\cdot}9 = 38{\cdot}4$ cc.

Tabelle I.

	Ammoniak		Kali		Natron	
Buttersäure	89·2	10·1	79·1	10·3	68·8	20·4
	(0·4)		(0·4)		(0·4)	
Isobuttersäure	88·8	10·1	78·7	10·3	68·4	20·4
	(1·5)		(1·1)		(1·2)	
Dichloressigsäure	87·7	9·7	78·0	10·4	67·6	20·1
	(15·1)		(15·0)		(15·0)	
Propionsäure	74·1	10·0	64·1	10·3	53·8	20·3
	(18·7)		(18·3)		(18·4)	
Monochloressigsäure	70·5	9·7	60·8	10·4	50·4	20·1
	(18·9)		(18·5)		(18·5)	
Milchsäure	70·3	9·7	60·6	10·3	50·3	20·0
	(29·6)		(29·4)		(29·4)	
Essigsäure	59·6	9·9	49·7	10·3	39·4	20·2
	(36·3)		(35·7)		(35·8)	
Jodwasserstoffsäure	52·9	9·5	43·4	10·4	33·0	19·9
	(40·0)		(39·2)		(39·2)	
Weinsäure	49·2	9·3	39·9	10·3	29·6	19·6
	(40·9)		(40·4)		(40·4)	
Äpfelsäure	48·3	9·6	38·7	10·3	28·4	19·9
	(41·6)		(40·7)		(40·8)	
Salpetersäure	47·6	9·2	38·4	10·4	28·0	19·6
	(41·6)		(41·3)		(41·4)	
Bernsteinsäure	47·6	9·8	37·8	10·4	27·4	20·2
	(42·2)		(41·6)		(41·7)	
Bromwasserstoffsäure	47·0	9·5	37·5	10·4	27·1	19·9
	(44·2)		(43·8)		(43·9)	

	Ammoniak		Kali		Natron	
Ameisensäure	45·0	9·7	35·3	10·4	24·9	20·1
	(45·6)		(44·8)		(44·3)	
Citronensäure	43·6	9·3	34·3	9·8	24·5	19·1
	(51·0)		(50·4)		(50·3)	
Glykolsäure	38·2	9·5	28·7	10·2	18·5	19·7
	(52·4)		(51·9)		(52·0)	
Salzsäure	36·8	9·6	27·2	10·4	16·8	20·0
	(107·1)		(56·7)		(56·7)	
Oxalsäure	— 17·9	— 40·3	22·4	10·3	12·1	— 30·0
	(59·8)		(59·5)		(59·7)	
Chromsäure	29·4	9·8	19·6	10·5	9·1	20·3
	(61·7)		(61·0)		(61·2)	
Schwefelsäure	27·5	9·4	18·1	10·5	7·6	19·9
	(60·8)		(63·2)		(63·1)	
Selenigsäure	28·4	12·5	15·9	10·2	5·7	22·7
	(62·5)		(63·3)		(63·2)	
Phosphorige Säure	26·7	10·9	15·8	10·2	5·6	21·1
	(61·8)		(72·2)		(72·0)	
Arsensäure	27·4	20·5	6·9	10·1	— 3·2	30·6
	(62·2)		(78·5)		(78·1)	
Phosphorsäure	27·0	26·4	0·6	9·9	— 9·3	36·3
	(— 12·6)		(?)		(— 13·0)	
Trichloressigsäure	101·8		82·2		81·8	20·0

Wie man aus der Tabelle leicht ersehen kann, sind die Differenzen der Volumänderungen bei der Lösung zweier Salze mit zweien verschiedenen Basen und einer und derselben Säure konstant, unabhängig von der Natur der Säure, ebenso bleiben sich die Differenzen gleich bei der Lösung verschiedener Salze mit verschiedenen Säuren und derselben Basis, unabhängig von der Natur der Basis. Die wenigen Ausnahmen lassen sich ausser beim trichloressigsauren Kalium, wo wir wahrscheinlich mit irgend einem Fehler zu thun haben, aus dem Gang der Abweichungen erklären. So treffen wir eine Ausnahme in der Reihe der phosphorsauren und arsensauren Salze. Zu gleicher Zeit merken wir aber bei den entsprechenden Kali- und Natronsalzen eine sehr kleine Volumvergrösserung oder sogar Volumverminderung; das zeigt darauf, dass die Salze zersetzt sind, einerseits in Kali- und Natronlauge, die eine sehr kleine Vergrösserung, resp. Volumverminderung geben, andererseits in sekundäres und vielleicht auch primäres Salz, was auch mit dem chemischen Verhalten der Salze stimmt. Die ausnahmsweise grosse Differenz zwischen den Ammoniumsalzen und Kalium- oder Natriumsalzen erklärt sich in diesem Falle dadurch, dass wir bei den Ammoniumsalzen in Lösung Ammoniak haben, dessen spezifisches Volum im

Vergleich zu dem von Kali- und Natronlauge sehr gross ist. Es sind nach Ostwald die spezifischen Volume

Kali	950·668
Natron	956·632
Ammoniak	1007·440

Durch das grosse spezifische Volum des Ammoniaks lässt sich auch erklären, warum bei der Neutralisation des Ammoniaks durch Säuren im Gegensatz zu andern Basen nicht Ausdehnung, sondern Kontraktion stattfindet.

Ebenso erklärt sich die Ausnahme beim oxalsauren Ammonium durch Zersetzung unter Bildung von Wasser.

Folgende Tabelle möge das Verhalten der Basen illustrieren.

Tabelle II.

	Salpetersäure		Salzsäure		Schwefelsäure	
Ammoniak	47·6	10·8	36·8	9·3	27·5	20·1
	(9·2)		(9·6)		(9·4)	
Kali	38·4	11·2	27·2	9·1	18·1	20·3
	(19·6)		(20·0)		(19·9)	
Natron	28·0	11·2	16·8	9·2	7·6	20·4
	(28·4)		(28·1)		(27·2)	
Magnesiumhydroxyd	19·2	10·5	8·7	8·4	0·3	18·9
	(30·2)		(30·0)		(27·7)	
Kupferhydroxyd	17·4	10·6	6·8	7·0	— 0·2	17·6
	(30·2)		(30·1)		(28·6)	
Zinkhydroxyd	17·4	10·7	6·7	7·8	— 1·1	18·5

Wie man aus der Tabelle sieht, zeigen die Vitriole auch in dieser Beziehung Abweichungen. Schliesslich soll noch bemerkt werden, dass bei mehreren Salzen die Differenzen in den Volumänderungen beim Lösen im Wasser ebensoviel betragen, wie die Differenzen in den Molekularvolumen der trocknen Salze. Es sind

	KCl	$NaCl$
Differenzen der Volumänderungen	27·2 — 16·8	= 10·4
„ „ Molekularvolume [1])	37·5 — 27·0	= 10·5
	$NaNO^3$	$NaCl$
„ „ Volumänderungen	28·0 — 16·8	= 11·2
„ „ Molekularvolume [1])	37·5 — 27·0	= 10·5.

Es ist der Schluss berechtigt, dass bei solchen Verbindungen die Differenzen der Volumänderungen die Differenzen der Molekularvolume auch in Lösung darstellen.

[1]) Nach Retgers berechnet.

Die Bestimmung des kritischen Volums.

Von

J. J. van Laar in Middelburg.

Vor ungefähr sechs Jahren fanden Mathias und Cailletet[1]), dass, wenn von einem Gemisch von Dampf und Flüssigkeit die Dichten $\left(\frac{1}{v}\right)$ der Flüssigkeit und des Dampfes als Ordinaten aufgetragen werden, die absoluten Temperaturen (T) als Abscissen, man eine parabolische Kurve erhält, deren Durchmesser, der Ort der mittleren Dichten $\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v_2}\right)\right]$, geradlinig ist. Später benutzte Mathias[2]) dieses Ergebnis, um die kritische Dichte einer Substanz mit grösserer Genauigkeit zu berechnen, als sie durch den Versuch bestimmt werden kann. An Beobachtungsmaterial von S. Young[3]) bestätigt er das „Gesetz der geraden Linie".

Auch Young und Thomas[4]) bestätigten an verschiedenen Substanzen das genannte Gesetz und berechneten die kritischen Dichten.

Wir werden im folgenden untersuchen, inwiefern dieses bis jetzt rein empirische Gesetz mit der Theorie in Einklang steht.

Sei der Neigungswinkel der Sehne, welche von einem beliebigen Punkte der Kurve der mittleren Dichten nach dem Punkte der kritischen Dichte gezogen ist, $= \alpha$; seien weiter die beiden Volumina v_1 und v_2, das kritische Volum v_k, die kritische Temperatur T_1, so ist

$$\operatorname{tg}\,\alpha = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v_2}\right)-\frac{1}{v_k}}{T_1 - T}.$$

---

[1]) Journ. de phys. 1886 u. 1887.

[2]) Comptes rend. **115,** 35 (diese Zeitschr. **10,** 793); Journ. de phys. (3) **2,** 5 (diese Zeitschr. **11,** 429).

[3]) Phil. Mag. (5) **33,** 153 (diese Zeitschr. **9,** 520).

[4]) Phil. Mag. (5) **34,** 503 u. 507 (diese Zeitschr. **11,** 285).

Schreiben wir [1])

$$v_1 + \beta = n_1\ (v_k + \beta);\quad v_2 + \beta = n_2\ (v_k + \beta);\quad T = m\,T_1,$$

wo β die bei v stehende Grösse in $\frac{a\,f(t)}{(v+\beta)^2}$ ist, so wird:

$$\operatorname{tg}\ \alpha = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1\,(v_k+\beta)-\beta} + \frac{1}{n_2\,(v_k+\beta)-\beta}\right) - \frac{1}{v_k}}{T_1 - m\,T_1} =$$

$$= \frac{\frac{1}{v_k}}{T_1}\,\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1\left(1+\frac{\beta}{v_k}\right)-\frac{\beta}{v_k}} + \frac{1}{n_2\left(1+\frac{\beta}{v_k}\right)-\frac{\beta}{v_k}}\right) - 1}{1-m},$$

oder

$$\underline{\operatorname{tg}\,\alpha = \varphi\,\frac{\Delta}{T_1}},$$

wenn $\frac{1}{v_k} = \Delta$ gesetzt wird, und der Ausdruck

$$\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1\left(1+\frac{\beta}{v_k}\right)-\frac{\beta}{v_k}} + \frac{1}{n_2\left(1+\frac{\beta}{v_k}\right)-\frac{\beta}{v_k}}\right) - 1}{1-m} = \varphi.$$

Berechnung von φ bei der kritischen Temperatur.

Setzen wir $\frac{\beta}{v_k} = \tau$, so wird:

$$\varphi = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1 + \tau\,(n_1-1)} + \frac{1}{n_2 + \tau\,(n_2-1)}\right) - 1}{1-m}.$$

Nun ist $n_1 = \frac{1+z}{3}$, $n_2 = \frac{1+yz}{3}$, wenn $3\,n_1 - 1 = z$, $\frac{3\,n_2-1}{3\,n_1-1} = y$ gesetzt wird [2]).

Bei der kritischen Temperatur ist aber [3])

$$z = 2 - \delta + \tfrac{4}{5}\,\delta^2,$$

wenn $y = 1 + \delta$ ist, so dass $yz = 2 + \delta - \frac{1}{5}\,\delta^2$, und daher geschrieben werden kann $(1 + \tau = \varepsilon)$:

---

[1]) J. J. van Laar, Die Thermodynamik in der Chemie, S. 50—53.
[2]) id. S. 54.
[3]) id. S. 55.

$$\frac{1}{n_1+\tau(n_1-1)}+\frac{1}{n_2+\tau(n_2-1)}=\frac{1}{1-\frac{1}{3}\delta\varepsilon+\frac{4}{15}\delta^2\varepsilon}+$$

$$+\frac{1}{1+\frac{1}{3}\delta\varepsilon-\frac{1}{15}\delta^2\varepsilon}=\left(1+\frac{1}{3}\delta\varepsilon-\frac{1}{45}\delta^2(12\varepsilon-5\varepsilon^2)\right)+$$

$$+\left(1-\frac{1}{3}\delta\varepsilon+\frac{1}{45}\delta^2(3\varepsilon+5\varepsilon^2)\right)=2+\frac{1}{45}\delta^2(10\varepsilon^2-9\varepsilon).$$

Da weiter bei $T=T_1$, m sich zu $1-\frac{1}{72}\delta^2$ nähert[1]), so wird:

$$\varphi=\frac{\frac{1}{2}\left(2+\frac{1}{45}\delta^2(10\varepsilon^2-9\varepsilon)\right)-1}{1-\left(1-\frac{1}{72}\delta^2\right)}=$$

$$=\frac{\frac{1}{90}\delta^2(10\varepsilon^2-9\varepsilon)}{\frac{1}{72}\delta^2}=0{\cdot}8\,(10\varepsilon^2-9\varepsilon);$$

so dass bei der kritischen Temperatur diese Grösse im allgemeinen von τ abhängig sein wird.

Da nun gefunden ist, dass bei verschiedenen Körpern φ nahezu konstant $=1$ ist, so weist das darauf hin, dass bei der kritischen Temperatur ε nahezu $=1$ ist, oder $\tau=0$, d. h. die Grösse β nahezu $=0$.

Wird $\tau=\frac{\beta}{v_k}=0{\cdot}02$ genommen, so wird $10\varepsilon^2-9\varepsilon=1{\cdot}22$, deshalb $\varphi=0{\cdot}98$, was sehr gut mit den von Young[2]) und Mathias[3]) gefundenen Mittelwerten übereinstimmen würde. Ersterer findet nl. φ bei verschiedenen Körpern zwischen 0·932 und 1·021; letzterer findet für φ im Mittel 0·950 (die Alkohole gaben 1·02, SO_2 giebt 1·07).

Bei niederen Temperaturen wird der Ort der mittleren Dichten der T-Axe nahezu parallel verlaufen. Denn $\frac{1}{v_1}$ ist dann nahezu konstant, $\frac{1}{v_2}=0$; so dass, wenn σ das bei niederen Temperaturen konstante Flüssigkeitsvolum ist, $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v_2}\right)=\frac{1}{2\sigma}$ wird. Der Neigungswinkel dieser der T-Axe parallelen Geraden wird somit wenig von 0°

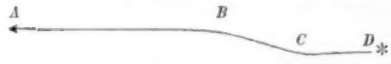
[1]) id. S. 56—57.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 285. [3]) id. **11**, 429.

verschieden sein. Da jedoch bei der kritischen Temperatur $\operatorname{tg}\alpha = \varphi\frac{\Delta}{T_1} = \frac{\Delta}{T_1}$ gefunden wurde, so ist auch dort α sehr klein. Denn Δ ist immer <1 und T_1 meistenteils $>300°$. Bei Wasser z. B. ist $v_k = 4{\cdot}812$ [1]), $T_1 = 638{\cdot}2$, somit $\Delta = 0{\cdot}208$ und $\frac{\Delta}{T_1} = 0{\cdot}00033$, deshalb $= 1$ Minute!

Sowohl bei niederen Temperaturen als bei der kritischen Temperatur ist also der Ort der mittleren Dichten eine der T-Axe nahezu parallele Gerade.

Doch kann es sich ereignen, dass die mittlere Dichte bei niederen Temperaturen viel geringer ist als bei der kritischen Temperatur. Bei Wasser z. B. ist bei niederen Temperaturen $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v_2}\right)$ nahezu $=$ 0·5, bei der kritischen Temperatur jedoch $= 0{\cdot}2$. Der Ort der mittleren Dichten wird alsdann einen Verlauf besitzen wie nebenstehende Figur



zu erkennen giebt. Es ist dann wohl die Strecke zwischen A und B (bei den gewöhnlichen Temperaturen) und die Strecken zwischen C und D (unweit der kritischen Temperatur) geradlinig, doch würde ein beträchtlicher Fehler gemacht werden, wenn die Lage des Punktes D (des kritischen Punktes) konstruiert würde durch die Verlängerung der Linie AB oder BC. Nur in der Nähe des kritischen Punktes wird deshalb aus dem Verlauf des daselbst nahezu geradlinigen Ortes der mittleren Dichten auf die Lage des kritischen Punktes, und somit auf die Grösse der kritischen Dichte geschlossen werden können.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 438.

3. April 1893.

Bemerkung über eine Notiz von Hans Cornelius[1]).

Von

J. J. van Laar in Middelburg.

(Mit 1 Textfigur.)

In dieser Zeitschrift **11**, 403 ist eine Behauptung von Clausius über die spezifische Wärme von Gasen von Herrn Cornelius unrichtig genannt. Da nun augenscheinlich Cornelius recht hat, und dadurch vielleicht mancher Leser der Zeitschrift seinen Behauptungen beistimmen wird, so muss ich nachdrücklich darauf hinweisen, dass Clausius — wie sich ja von selbst versteht — in keinerlei Hinsicht einen so groben mathematischen Fehler bei seinen Rechnungen gemacht hat, wie ihm von Herrn Cornelius zugemutet wird.

Betrachten wir ausschliesslich den Fall eines idealen Gases, bei welchem

$$pv = RT = \frac{2}{3}K; \quad c_p - c_v = R.$$

K ist die kinetische Energie der Moleküle, und nur diese. (Bekanntlich ist ja $\frac{3}{2}pv = \frac{1}{2}mnu^2 = K$.)

Es ist deshalb:

$$\frac{K}{T} = \frac{dK}{dt} = \frac{3}{2}R = 3 \text{ g-Kalorien pro g-Mol.} \qquad (1)$$

(Denn R ist $= 2$ in g-Kalorien ausgedrückt.)

Ist H die Gesamtenergie der Moleküle (also $= K +$ die kinetische Energie der Atome $+$ die potentielle Energie der Atome und Moleküle), so ist weiter:

$$dH = c_v dt,$$

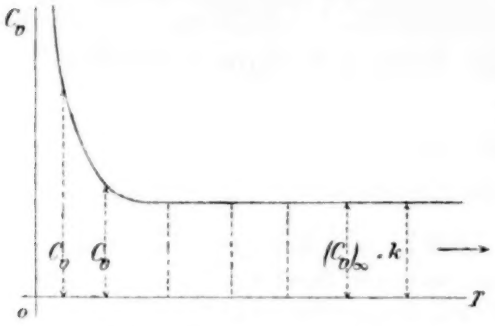
und daher

$$\frac{H}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T c_v\, dt = (c_v)_\infty = k,$$

wie Clausius sehr richtig integriert. Denn bei einem idealen Gase ist c_v schon längst konstant geworden, und hat der verschwindend kleine Teil des Integrals, wo c_v nicht mehr konstant ist, sondern grösser wird, keinerlei Einfluss auf den endlichen Wert des Integrals. Je

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 403.

weiter das Gas vom Flüssigkeitszustande entfernt ist, je mehr es sich dem vollkommenen Zustande nähert — und nur dieser Zustand wird von Clausius in Betracht gezogen — desto weniger wird der Wert des Integrals $\frac{1}{T}\int_0^T c_v\,dt$ von $(c_v)_\infty = k$ verschieden sein.



Ist doch dieses Integral der Mittelwert aller c_v-Werte von $T=0$ bis $T=\infty$, und wird dieser Mittelwert bei einem Verlauf, wie nebenstehende Figur zu erkennen giebt, dem Wert bei $T=\infty$, nl. $(c_v)_\infty = k$, sich mehr und mehr nähern. Wir können deshalb auch schreiben:

$$\frac{H}{T} = \frac{dH}{dt} = k. \tag{2}$$

Dividierung von (1) auf (2) giebt,

$$\frac{H}{K} = \frac{k}{3}, \tag{3}$$

wo k die spezifische Wärme in g-Kalorien von 1 g-Mol. im Idealgaszustande ist.

Bekanntlich kann für das Verhältnis $\frac{H}{K}$ annähernd geschrieben werden:

$$\frac{H}{K} = 1 + \frac{1}{3}n, \tag{4}$$

wenn n die Zahl der Atome im Molekül ist. (Bei 1 Atom ist $n=0$.) Dadurch wird Gleichung (3): $1 + \frac{1}{3}n = \frac{k}{3}$, oder

$$k = 3 + n. \tag{5}$$

Da bei idealen Gasen (und nur bei diesen) $c_p - c_v = R = 2$ Kal. pro g-Mol., so ist $\frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{2}{k}$, oder

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{k}. \tag{6}$$

Nur bei 1-atomigen Gasen (Quecksilberdampf) ist $k=3$, bei mehratomigen Gasen wird k nach (5) grösser und grösser werden, so dass die Grösse $\frac{c_p}{c_v}$ immer $< \frac{5}{3}$, aber > 1 ausfallen wird.

Die Behauptung des Herrn Cornelius, $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ bei Quecksilberdampf sei kein Argument für die Einatomigkeit dieses Dampfes, ist somit völlig unrichtig, und sogar dann noch unrichtig, wenn man der unrichtigen Interpretation dieses Herrn bezüglich der Integration der Gleichung $dH = c_v dt$ beistimmt. Denn der Möglichkeit, dass bei einem 1-atomigen Gase H nicht $= K$ wäre, dass bei einem 1-atomigen Gase ausserhalb der kinetischen Energie dieses Atoms noch Energie der nicht bestehenden Teilatome gegenwärtig sein würde, wird wohl von keinem gedacht werden.

Ist das Gas nicht mehr vollkommen, so gilt für c_v die Gleichung

$$c_v = k + T\left(\frac{d^2w}{dt^2}\right)_v, \tag{7}$$

wo $w = \int p dv$. Geht man aus von der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(t)}{v^2},$$

wo $f(t) = e^{1-\frac{T}{T_1}}$, so finden wir $w = RT \log(v-b) + \frac{af(t)}{v}$, also $\left(\frac{dw}{dt}\right)_v = R \log(v-b) - \frac{af(t)}{T_1 v}$, und $\left(\frac{d^2w}{dt^2}\right)_v = \frac{af(t)}{T_1{}^2 v}$. Dadurch wird:

$$c_v = k + \frac{a}{T_1{}^2}\frac{Tf(t)}{v}. \tag{8}$$

Diese Grösse nimmt mit T zu, so lange $T < T_1$ ist. Denn $\frac{d}{dt}[Tf(t)] = -\frac{Tf(t)}{T_1} + f(t) = f(t)\left(1 - \frac{T}{T_1}\right)$, und dieses ist positiv, wenn $T < T_1$. (T_1 ist die kritische Temperatur.)

Auch wird c_v grösser werden, wenn das Volum v abnimmt.

Zum Vergleich seien schliesslich die Werte von c_v gegeben, wenn ein Körper, z. B. Wasser, vom idealen Gaszustand durch den Flüssigkeitszustand in den festen Zustand übergeht.

Es ist nl. c_v bei Wasser pro g-Mol.:

als ideales Gas	alles dissociiert in $H+H+O$	$c_v =$	$3 \times 3 = 9$
	alles dissociiert in $H_2 + \frac{1}{2}O_2$ $(n=2)$	$c_v =$	$5 + 2\frac{1}{2} = 7\frac{1}{2}$
	alles nichtdissociiertes H_2O $(n=3)$	$c_v =$	$6 = 6$
als Flüssigkeit (zwischen 0° und 100°)		$c_v =$	$18 \times 1 = 18$
als fester Körper	nach dem Dulongschen Gesetze	$c_v =$	$6{\cdot}4 \times 3 = 19$
	gefunden bei Eis	$c_v =$	$18 \times 0{\cdot}5 = 9$

3. April 1893.

Studien über chemische Gleichgewichtszustände.

Von

Stefan Bugarszky.

Erste Mitteilung.

Vorgelegt der ungarischen Akad. der Wissensch. in der Sitzung vom 16. Mai 1892 vom O. M. und Klassenpräsidenten Carl v. Than.

Wird (gelbes) Quecksilberoxyd (von dessen Neutralität wir uns überzeugt) mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur längere Zeit digeriert, so löst das Wasser kaum wahrnehmbare Mengen desselben (ich fand, dass ein Teil präzipitiertes Quecksilberoxyd sich in 38000 Teilen Wasser löst), und verliert nicht seine neutrale Beschaffenheit; löst man jedoch vorher im Wasser Kochsalz, oder noch lieber Bromkalium und schüttelt es nachher mit Quecksilberoxyd, so reagiert das Filtrat stark alkalisch und Schwefelwasserstoff erzeugt in demselben einen starken Niederschlag von Quecksilbersulfid. Diese Erscheinung lässt sich nur so erklären, dass sich das Quecksilberoxyd mit dem Bromkalium (oder Chlornatrium) und Wasser zu Quecksilberbromid (resp. Quecksilberchlorid) und Kaliumhydroxyd (resp. $NaOH$) umsetzt:

$$2\,KBr + HgO + H_2O = 2\,KOH + HgBr_2.$$

Andererseits erzeugen bekanntermassen Alkalihydroxyde in den Lösungen von Merkurisalzen einen Niederschlag von Quecksilberoxyd (HgO), und gleichzeitig bildet sich das entsprechende Alkalisalz:

$$HgBr_2 + 2\,KOH = 2\,KBr + HgO + H_2O.$$

In wässeriger Lösung ist daher — wie das zuerst Bersch[1]) fand — die Reaktion zwischen Bromkalium und Quecksilberoxyd sowie die zwischen Quecksilberbromid und Kaliumhydroxyd reziprok, was nach van't Hoff[2]) folgendermassen ausgedrückt werden kann:

$$2\,KBr + HgO + KO \rightleftarrows 2\,KOH + HgBr_2.$$

Nach einer gewissen Zeit muss zwischen den aufeinander wirkenden Stoffen ein Gleichgewichtszustand eintreten, bei welchem in der Zeiteinheit ebensoviel Stoff im Sinne der oberen Pfeile neugebildet, als im Sinne der unteren zurückverwandelt wird[3]). Da das an der Reaktion

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 383.

[2]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 5.

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II. 2. Aufl. 640.

teilnehmende Wasser neben der grossen Masse des als Lösungsmittel verwendeten vernachlässigt werden kann, und einer von den übrig bleibenden vier Stoffen, als unlöslich in Wasser, fest ist, muss nach dem Gesetze der Wasserwirkung zwischen den aktiven Massen für den Fall des Gleichgewichts der folgende Zusammenhang bestehen[1]):

$$c(p-\xi)\varrho = c'(p'+\xi)(q'+\xi).$$

In dieser Gleichung bedeuten p, p' und q' die in Äquivalentzahlen ausgedrückte aktive Masse der drei löslichen Stoffe (p die für KBr, p' die für KOH, q' die für $HgBr_2$), ϱ den sogenannten Wirkungskoëffizienten des HgO, ξ die Anzahl Äquivalente, welche durch die chemische Reaktion im Falle des Gleichgewichtes neugebildet sind, und endlich c und c' die Geschwindigkeitskoëffizienten.

Ich wähle zum Gegenstand meines Studiums zuerst jenen einfachsten Fall des Gleichgewichts, bei welchem

$$p' = q' = 0,$$

da alsdann die Gleichung I folgende einfache Gestalt annimmt:

$$\frac{p-\xi}{\xi^2} = \frac{c'}{c\varrho} = \text{konst.} \qquad \text{(Ia)}$$

in welcher nur mehr zwei Variable (p und ξ) vorkommen.

Vorerst wurde der Einfluss der Zeit auf den Eintritt des Gleichgewichts untersucht. Drei ca. 150 cc fassende Kolben mit eingeschliffenen Stöpseln wurden mit je 10 g reinem Quecksilberoxyd und 100 cc normaler Bromkaliumlösung beschickt. Zeitweise wurde der Inhalt der Kolben stark aufgeschüttelt. Die Flüssigkeit des ersten Kolbens wurde (nach sorgfältigem Filtrieren) nach 4, die des zweiten nach 24, die des dritten nach 48 Stunden analysiert, und zwar wurde die Alkalizität und die gelöste Quecksilbermenge bestimmt. Die Alkalizität bestimmte ich mittels sorgfältig bereiteter $^1/_{20}$-normaler Salzsäure (Indikator Phenolphtalein), das Quecksilber wurde als Sulfid gewogen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

Zeitdauer des Digierens	Verbrauchte Kubikcentimeter für 10 cc Lösung		Aus 50 cc Lösung erhaltenes Quecksilbersulfid
4 Stunden	16·20 16·00	16·10	0·4825 g
24 „	16·35 16·50	16·43	0·4870 g
48 „	16·55 16·40	16·47	0·4848 g

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II. 2. Aufl. 650 u. 658.

Das Gleichgewicht tritt daher fast binnen einiger (vier) Stunden (bei oftmaligem Schütteln) ein; nach 24 Stunden können wir sicher sein, dass dasselbe beendet ist, denn die Abweichung der nach 24- und 48-stündiger Einwirkung erhaltenen Daten fällt innerhalb der Grenzen der zu erwartenden Versuchsfehler.

Die Theorie der Massenwirkung betrachtet die aktive Masse fester Stoffe gegenüber der gelöste Körper und Gase als konstant. Findet dies auch bei der untersuchten Reaktion statt, so muss der Gleichgewichtszustand von der Menge des angewandten Quecksilberoxyds unabhängig sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden in vier Kolben mit eingeschliffenen Stöpseln der Reihe nach 2·5, 5, 10 und 20 g Quecksilberoxyd mit 100 cc normaler Bromkaliumlösung durch 24 Stunden digeriert, und nach dieser Zeit die Lösung auf Kaliumhydroxyd- und Quecksilbergehalt geprüft.

Tabelle II.

Zur Reaktion verwendete Quecksilberoxydmenge in Grammen	Zur Titration von 10 cc Lösung verwendete cc $^1/_{20}$-norm. Salzsäure		Aus 50 cc Lösung gewonnenes Quecksilbersulfid
2·5	16·40 16·30	16·35	0·4835 g
5	16·40 16·70	16·55	0·4830 g
10	16·50 16·65	16·57	0·4870 g
20	16·65 16·45	16·55	0·4850 g

Die aktive Masse des Quecksilberoxyds kann daher — wie die Theorie es fordert — thatsächlich als konstant betrachtet werden.

Die Gleichung (Ia) giebt den Zusammenhang an, welcher im Gleichgewichtszustande zwischen den aktiven Massen der aufeinander wirkenden Stoffe bestehen muss, wenn die anfängliche Konzentration des Kaliumhydroxyds sowie des Quecksilberbromids gleich null ist. Geben wir der Anfangskonzentration (p) des Bromkaliums verschiedene Werte, so muss dadurch auch ξ seinen Wert ändern, und zwar in solcher Weise, dass die obige Relation bestehen bleibe.

Bevor ich die Versuchsdaten aufzähle, möge vorher bemerkt werden, dass die konstante Temperatur durch ein grosses, etwa 100 Liter fassendes Wasserbad erhalten wurde, welches in einem Keller stand, dessen Temperatur während der Dauer sämtlicher Versuche höchstens um 1° schwankte.

Die Versuche gelten für die Temperatur 12·50° (± 0·20).

Als Masseinheit für die aktive Masse wählte ich praktischer Vorteile halber die auch in der Titrimetrie als Einheit angenommene Konzentration, nämlich die Konzentration der Normallösung; ich drücke daher die aktive Masse in der Anzahl der Milligramm-Äquivalentgewichte aus, die in einem Kubikzentimeter enthalten sind. Die konzentrierteste Bromkaliumlösung, die ich zu den Versuchen verwendete, war anderthalbnormal; die niedrigste angewandte Konzentration war $^1/_{10}$-normal. Die aktive Masse des Bromkaliums variierte daher (beim Beginn der Reaktion) zwischen den Grenzen 1·5 — 0·1.

Der Übersichtlichkeit halber habe ich die Versuchsergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Die erste Säule enthält die ursprüngliche Konzentration der Bromkaliumlösung, die zweite die aktive Masse des Bromkaliums, die dritte die des gebildeten Kaliumhydroxyds (und Quecksilberbromids) im Gleichgewichtszustande, und endlich die vierte die Funktion $\frac{p-\xi}{\xi^2}$.

Tabelle III.

Anfangs-Konzentration der Bromkaliumlösung p	Aktive Masse des Bromkalium im Gleichgewichts-Zustande $p-\xi$	Aktive Masse des gebildeten Kaliumhydroxyd ξ	$\frac{p-\xi}{\xi^2}$
1·50000	1·35955	0·14045	68·9
1·00000	0·91681	0·08319	132·4
0·93646	0·86373	0·07273	162·6
0·87543	0·80818	0·06725	178·7
0·75018	0·69390	0·05628	219·1
0·62500	0·58079	0·04421	297·1
0·52178	0·48615	0·03560	383·6
0·50000	0·46588	0·03412	400·2
0·37508	0·35183	0·02315	656·4
0·33333	0·31298	0·02035	755·7
0·25000	0·23590	0·01410	1186·6
0·18750	0·17820	0·00930	2060·3
0·14242	0·13542	0·00700	2763·6
0·12540	0·11936	0·00604	3271·8
0·10000	0·09542	0·00458	4548·9

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist die Funktion $\frac{p-\xi}{\xi^2}$ auch nicht annähernd konstant, sondern wächst sehr rasch mit der Verdünnung; zwischen den aktiven Massen besteht daher im Gleichgewichtszustande nicht jene Relation, die im Sinne der Theorie der Massenwirkung zu erwarten war.

Wenn wir mit Arrhenius für Elektrolyte in wässeriger Lösung nicht die gesamte in der Raumeinheit erhaltene Menge, sondern nur

den dissociierten Anteil desselben als aktiv bezeichnen, so können wir die untersuchte Reaktion nach der gebräuchlichen Schreibweise folgendermassen ausdrücken:

$$2\overset{+}{K} + 2\overset{-}{Br} + HgO + H_2O \rightleftarrows HgBr_2 + 2\overset{+}{K} + 2\overset{-}{O}H^1).$$

Die aktive Masse der Kaliumionen ändert sich, da diese auf beiden Seiten der Gleichung vorkommen, im Verlaufe der Reaktion nicht; die aktive Masse des Quecksilberoxydes ist auch hier konstant, und das an der Reaktion teilnehmende Wasser kann neben der grossen Masse des Lösungswassers vernachlässigt werden. Im Gleichgewichtsfalle muss daher das Verhältnis der aktiven Masse der Bromionen zu dem Produkte der aktiven Massen der dissociierten Quecksilberbromidmoleküle und der Hydroxylionen konstant sein. Wenn wir in erster Annäherung annehmen, dass bei den gebrauchten Verdünnungen das Bromkalium und Kaliumhydroxyd vollständig dissociiert sind, und dass das Quecksilberbromid, als schlecht leitender Elektrolyt, innerhalb der Verdünnungsgrenzen meiner Versuche nach folgender Gleichung dissociiert:

$$HgBr_2 = Hg\overset{+}{B}r + \overset{-}{B}r,$$

ferner mit α den Dissociationskoëffizienten[2]) des Quecksilberbromids, mit p die ursprüngliche Konzentration der Bromionen, und mit ξ die aktive Masse der gebildeten Hydroxylionen (im Gleichgewichtszustande) bezeichnen, dann muss nach dieser neueren Auffassung

$$\frac{p - \xi + \frac{\xi}{2}\alpha}{\alpha\xi \cdot \xi} = \text{konst.},$$

oder nach Vernachlässigung des kleinen $\frac{\xi}{2}\alpha$ neben $p - \xi$

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{p - \xi}{\xi^2} = \text{konst.} \qquad \text{(Ib)}$$

sein.

Während also die ältere Auffassung die Konstanz des Ausdruckes $\frac{p - \xi}{\xi^2}$ verlangt, muss nach der Theorie von Arrhenius nicht diese

[1]) Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich ein Teil des gebildeten Quecksilberbromids mit der äquivalenten Menge Bromkalium zu einem Doppelsalz verbindet, daher gleichzeitig folgende Reaktion stattfindet: $HgBr_2 + 2KBr \rightleftarrows HgBr_2, 2KBr$. Da jedoch wahrscheinlich selbst bei der geringsten hier vorkommenden Verdünnung (7 Liter) das Doppelsalz grösstenteils in seine Komponenten zerfällt, welche dann jedes für sich weiter dissociieren, so können wir bei einer annäherungsweisen Betrachtung diese Komplikation ausser acht lassen.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Aufl. II. Bd., 1. Teil, S. 668.

Funktion, sondern der durch α dividierte Wert derselben konstant sein. Von diesem α wissen wir aber, dass es mit der Verdünnung (und zwar bei schlechten Leitern sehr bedeutend) zunimmt; je geringer also im Gleichgewichtszustand die in der Raumeinheit erhaltene Quecksilberbromidmenge ist, desto grösser wird der Dissociationskoëffizient α. Damit also der Quotient $\frac{p-\xi}{\xi^2}:\alpha$ konstant bleibe, muss auch der Zähler $\left(\frac{p-\xi}{\xi^2}\right)$ in demselben Masse wachsen, wie der Versuch thatsächlich beweist.

Wenn wir daher mit den uns heute zu Gebote stehenden Kenntnissen über die elektrolytische Dissociation und die Nebenreaktionen, welche die Hauptreaktion wahrscheinlich begleiten, die für das Gleichgewicht geltende Beziehung mathematisch ganz präzis auch nicht formulieren können, so zeigen doch die Versuche, dass die Abweichung von der älteren Formel **in dem Sinne** stattfindet, wie es die neuere Theorie fordert.

Es ist leicht eine empirische Relation zu finden, welche den Zusammenhang zwischen den aktiven Massen der Ionen im Zustande des Gleichgewichtes ausdrückt. Wir brauchen bloss jene Funktion der Verdünnung (des im Gleichgewichtszustande vorhandenen Merkuribromids) zu berechnen, welche der Bedingung genügt, dass der durch sie geteilte Ausdruck $\frac{p-\xi}{\xi^2}$ einen konstanten Quotienten gebe.

Tabelle IV.

Anfangskonzentration der Bromionen p	Aktive Masse der Bromionen im Gleichgewichtszustande $p-\xi$	Die in Volumeinheit enthaltene Menge des Quecksilberbromids und der Hydroxylionen während des Gleichgewichtes ξ	Anzahl von Litern, in welcher 1 Gramm-Äquivalentgewicht $HgBr_2$ enthalten ist v	$\frac{p-\xi}{\xi^2}$
1·5000	1·3596	0·1404	7·14	68·9
1·0000	0·9168	0·0832	12·05	132·4
0·9365	0·8637	0·0727	13·70	162·6
0·8754	0·8082	1·0672	14·9	178·7
0·7502	0·6939	0·0563	17·8	219·1
0·6250	0·5808	0·0442	22·7	297·1
0·5218	0·4861	0·0356	28·1	383·6
0·5000	0·4659	0·0341	29·4	400·2
0·3751	0·3518	0·0231	43·5	656·4
0·3333	0·3130	0·0203	50·0	755·7
0·2500	0·2359	0·0141	70·9	1186·6
0·1875	0·1782	0·0093	107·5	2060·3
0·1424	0·1354	0·0070	142·8	2763·6
0·1254	0·1194	0·0060	166·7	3271·8
0·1000	0·0954	0·0046	217·4	4548·9

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass, wenn wir der Kürze halber setzen:

$$\frac{p-\xi}{\xi^2} = Y$$

$$v = X,$$

thatsächlich geschrieben werden kann:

$$Y = \Phi(X).$$

Es ist nicht schwer die Form der Funktion Φ festzustellen. Wählen wir nämlich aus der obigen Tabelle eine Reihe solcher X-Werte, welche (annähernd) eine geometrische Reihe (mit dem Quotienten $q_1 = 2{\cdot}5$) bilden, so bemerken wir, dass die entsprechenden J-Werte ebenfalls eine geometrische Reihe (mit dem Quotienten $q_2 = 3{\cdot}1$) bilden. Wir finden namentlich, dass die Wertsysteme

$$X_1 = 7{\cdot}14, \quad X_2 = 17{\cdot}8, \quad X_3 = 43{\cdot}5 \quad \text{und}$$
$$Y_1 = 68{\cdot}9, \quad Y_2 = 219{\cdot}1, \quad Y_3 = 656{\cdot}4$$

einander beigeordnet sind, und wenn wir aus den simultanen Gleichungen

$$X_n = X_1 q_1^{n-1}$$
$$Y_n = Y_1 q_2^{n-1},$$

das n eliminieren und die Konstanten zusammenfassen, erhalten wir den Ausdruck: $Y = AX^{\alpha}$,

worin A und α Konstanten sind. Substituieren wir jetzt die Werte für X und Y zurück, es folgt dann:

$$\frac{p-\xi}{\xi^2} = A v^{\alpha},$$

oder

$$\frac{1}{v^{\alpha}} \cdot \frac{p-\xi}{\xi^2} = A = \text{konst.}$$

Die Konstante α ergiebt sich durch Rechnung mit genügender Genauigkeit zu 1·225.

Dass die empirische Funktion:

$$\frac{1}{v^{1.225}} \cdot \frac{p-\xi}{\xi^2} = \text{konst.}$$

— wenigstens innerhalb der untersuchten Verdünnungsgrenzen — die oben betonte Beziehung zwischen den aktiven Massen in der That ausdrückt, beweist die folgende Tabelle, deren einzelne Kolumnen ohne weiteres verständlich sein dürften. Der Wert A_m am Fusse der Tabelle giebt den Mittelwert aller Versuche in Bezug auf die Konstante A.

Tabelle V.

$p-\xi$	ξ	$\frac{1}{v^{1\cdot225}} \cdot \frac{p-\xi}{\xi^2}$	$100 \cdot \frac{A_m - A}{A_m}$
1·3595	0·1404	6·21	+ 3·1
0·9168	0·0832	6·28	+ 2·0
0·8637	0·0727	6·58	— 2·6
0·8081	0·0672	6·53	— 2·0
0·6939	0·0563	6·44	— 0·5
0·5807	0·0442	6·48	— 1·1
0·4861	0·0356	6·46	— 0·8
0·4658	0·0341	6·36	+ 0·8
0·3518	0·0231	6·46	— 0·8
0·3129	0·0203	6·27	+ 2·2
0·2359	0·0141	6·41	0·0
0·1782	0·0093	6·69	— 4·4
0·1354	0·0070	6·39	+ 0·3
0·1193	0·00604	6·21	+ 3·1
0·0954	0·00458	6·24	+ 2·7

$A_m = 6{\cdot}41.$

Der Ausdruck $\frac{1}{v^{1,225}} \cdot \frac{p-\xi}{\xi^2}$

erweist sich demnach thatsächlich als konstant; die Schwankungen um den Mittelwert erfolgen sowohl im positiven als im negativen Sinne und sind folglich den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben.

In meiner nächsten Arbeit werde ich jenen Fall behandeln, in welchem die anfängliche Konzentration des Bromkalium konstant ist und die des Quecksilberbromids variiert.

Über die Binnendrucke in Lösungen.

Von

G. Tammann.

(Mit 1 Textfigur.)

J. D. van der Waals gelangte bei seinen Untersuchungen über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes zu einer Bestimmung der Konstante K von Laplace. Diese Grösse K giebt die Anziehung, mit welcher die Oberflächenschicht einer Flüssigkeit ins Innere derselben gezogen wird, oder den dieser Anziehung entsprechenden Druck, den Binnendruck in der Flüssigkeit.

Als van't Hoff gestützt auf Pfeffers Bestimmungen die Gesetze des osmotischen Druckes fand, so mochte die Grösse desselben für Lösungen mittlerer Konzentration (bis 1000 Atmosphären und darüber) vielen befremdlich erscheinen, dieselbe fand aber doch noch Platz im Rahmen van der Waalsscher Anschauungen. (Der Binnendruck des Wassers würde bei 0° ca. 25000 Atmosphären betragen.)

Die Frage, wie sich der Oberflächendruck des Lösungsmittels zu dem der Lösungen verhält, ist mehrmals berührt worden, doch ohne dass ein haltbares Resultat erzielt wurde.

Unter der Annahme, dass die Volumina des gelösten und festen Salzes gleich seien, suchte M. Schumann[1]) aus der Volumenänderung ΔV bei der Lösung von Chloriden der Alkali und alkalischen Erdmetalle unter Zuhilfenahme der Kompressionskoëffizienten der p-prozentigen Lösung μ_p den Unterschied zwischen den Binnendrucken der Lösung und des Lösungsmittels ΔK zu berechnen: $\Delta K = \frac{\Delta V}{\mu_p}$. Doch ist die von M. Schumann gemachte Voraussetzung, dass beim Lösen das Salz mit dem ihm im festen Zustande eigenen Volumen in die Lösung tritt, sicher nicht zulässig.

Ferner hat J. J. Thomson[2]) den Versuch gemacht, die Verkleinerung der Kompressionskoëffizienten von Lösungen gegenüber dem des

[1]) Wied. Ann. **31**, 52. 1887.

[2]) Anwendungen der Dynamik auf Physik u. Chemie. Deutsche Übersetzung. Leipzig 1890. S. 220.

Lösungsmittels zu berechnen. Thomson nimmt an, dass der osmotische Druck des gelösten Stoffes sich zu dem Oberflächendruck des Lösungsmittels addiert, findet aber unter dieser Annahme die Verkleinerung der Kompressibilität einer Lösung gegenüber der des Lösungsmittels 40—370 mal geringer, als sich dieselbe gemäss direkten Bestimmungen ergeben.

Schliesslich hat W. Ostwald[1]) sich über den Binnendruck in Lösungen geäussert. Er sagt: „Der osmotische Druck kann somit nur dahin wirken, dass durch Verminderung des Binnendruckes das Volumen der Flüssigkeit sich ein wenig vergrössert"; — und fährt folgender Weise fort: „Aus dieser Betrachtungsweise folgt, dass beim Verdünnen einer Lösung das Gesamtvolumen sich im allgemeinen etwas verkleinern muss. Denn dem Binnendruck setzt sich z. B. bei der Verdünnung auf das doppelte Volumen nur noch der halbe osmotische Druck entgegen, und das Volumen muss in einem Masse abnehmen, welches dieser Druckabnahme und dem Kompressionskoëffizienten der Flüssigkeit entspricht. Es ist bekannt, dass in der That beim Verdünnen von Lösungen im allgemeinen eine Volumverminderung eintritt. Falls keine anderen Ursachen wirksam wären, könnte man aus den bekannten Werten des osmotischen Druckes und des Kompressionskoëffizienten die Volumänderung berechnen. Indessen ist die dabei zu machende Voraussetzung, dass der (ohne Rücksicht auf den osmotischen Druck bestimmte) Binnendruck bei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Stoffes gleich sei, nicht ohne weiteres als richtig anzunehmen, und vor Erledigung dieses Punktes ist keine sichere Rechnung möglich."

Um uns gleich anfangs über den Begriff „Binnendruck" zu einigen wollen wir denselben herkömmlich definieren. Der im Inneren einer Flüssigkeit herrschende Druck ist die Summe des äusseren Drucks und des Binnendrucks. Gäbe es ein Mittel den Binnendruck einer Flüssigkeit, die sich unter bestimmten Bedingungen befindet, beliebig zu ändern, so würden Änderungen des Binnendruckes und des äusseren Druckes, die untereinander gleich sind, gleiche Veränderungen in den Eigenschaften der Flüssigkeiten hervorrufen. Von diesem Äquivalenzprinzip werden wir im folgenden Anwendung machen, dasselbe wird von der Erfahrung gestützt.

Eine Reihe von Thatsachen weist darauf hin, dass der Binnendruck einer Lösung gewöhnlich nicht unbeträchtlich höher sein muss als der Binnendruck des Lösungsmittels, und giebt uns zugleich Mittel an die

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie I. 2. Aufl. S. 673. Leipzig 1891.

Hand die Zunahme des Binnendrucks in Lösungen gegenüber dem des Lösungsmittels zu bestimmen.

1. Die Temperatur des Maximums der Dichte des Wassers wird durch Vermehrung des äusseren Drucks erniedrigt. Dementsprechend wird durch Auflösen eines Stoffes im Wasser die Temperatur des Maximums der Dichte der entstandenen Lösung ebenfalls erniedrigt.

2. Die Kompressibilität von Flüssigkeiten nimmt mit steigendem Druck ab, dementsprechend muss die Kompressibilität einer Lösung, die unter grösserem Binnendruck steht als das Lösungsmittel, geringer sein als die des Lösungsmittels.

3. Die Wärmeausdehnungen von Lösungen in Wasser sind bedeutend grösser als die des Lösungsmittels, entsprechend der Thatsache, dass die Ausdehnungen des Wassers unter höherem Druck viel grösser sind als unter niederem Druck.

4. Die Kompressibilität des Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab, um bei etwa 63° ein Minimum zu erreichen. Durch Druck wird die Temperatur dieses Minimums erniedrigt. Dementsprechend findet man bei Lösungen die Temperatur jenes Minimums ebenfalls erniedrigt.

Wir werden folgendermassen verfahren: Aus direkten Bestimmungen der Erniedrigung durch Druck für die Temperatur des Maximums der Dichte, werden wir die Zunahme des Binnendrucks einer Lösung, deren Temperatur des Maximums der Dichte um 1° erniedrigt ist, finden. Mit Hilfe der Erniedrigungen der Temperaturen des Maximums der Dichte von Lösungen kann alsdann die Zunahme des Binnendrucks in denselben bestimmt werden. Schliesslich wird gezeigt werden, dass sich das in den Lösungen befindende Wasser in der That so verhält, als ob es sich unter jenem grösseren Binnendruck befindet.

§ 1. Einfluss des Drucks auf die Temperatur des Maximums der Dichte des Wassers.

Tait und seine Schüler, sowie Amagat haben nach verschiedenen Methoden in ausgezeichneter Übereinstimmung den Einfluss des Druckes (p) auf die Temperatur (t_m) der grössten Dichte des Wassers bestimmt.

p in Atmosphären	t_m	$\frac{\Delta t_m}{\Delta p} \times 10^3$	Name der Beobachter:
180	+ 1·3°	15·0	Marshall, C. H. Smith und R. F. Osmond, Proc. Edinb. Roy. Soc. 1881—1882, S. 809.
152.3	+ 1·3°	17·7	Tait, Proc. Edinb. Roy. Soc. 1881/1882, S. 757.
200	+ 0·5°	17·5	Amagat, Compt. rend. S. 1159. 1887.

Da die Bestimmung von Marshall etc. den Charakter einer vorläufigen, orientierenden trägt, ausserdem die von ihnen gewählte Methode leicht zu hohe Werte für die Temperatur des Maximums der Dichte ergiebt, so ist unter Ausschliessung dieser Bestimmung das Mittel der Bestimmungen von Tait und Amagat $\frac{\Delta t_m}{\Delta p} = 0{\cdot}0176$ als richtigster Wert betrachtet worden. Somit sinkt bei Vermehrung des auf der Oberfläche des Wassers lastenden Drucks um 57 Atmosphären die Temperatur der grössten Dichte um 1°. Man wäre jetzt bei Kenntnis der Temperaturerniedrigungen der Volumminima von Lösungen im stande die Zunahme des Binnendrucks ΔK in denselben gegenüber dem des Lösungsmittels zu berechnen. Bezeichnen t_m und t_m' die Temperaturen grösster Dichte des Wassers und einer Lösung, so ergiebt sich die Zunahme des Binnendrucks in Lösungen ΔK (gemessen in Atmosphären)

$$\Delta K = 57\ (t_m - t_m'). \qquad \text{(I)}$$

Es fragt sich, innerhalb welcher Temperaturgrenzen die nach der Gleichung I berechneten Zunahmen der Binnendrucke Gültigkeit beanspruchen können. Nach van der Waals ist $K = \frac{a}{v^2}$. a bezeichnet die von der Temperatur unabhängige Attraktion der Flüssigkeitsmoleküle untereinander, v das Volumen der Flüssigkeit. Für Wasser nimmt v von 0° bis 20° nur um 0·16 % zu, demnach K um 0·28 % ab. Da der Binnendruck des Wassers bei 0° etwa 25000 Atmosphären beträgt, so würde derselbe bei 20° um nur 7·0 Atmosphären kleiner sein als bei 0°. Bei Vermehrung des Druckes um 5·7 Atmosphären sinkt die Temperatur des Maximums der Dichte um 0·1°. Die Fehler, mit denen die Erniedrigungen $t_m - t_m'$ gewöhnlich behaftet sind, dürften nicht selten bis zu 0·3 — 0·5° steigen. Daher darf man die aus der Formel I berechneten Zunahmen des Binnendrucks unbeanstandet in den Temperaturgrenzen + 30° bis — 30° gelten lassen.

Die Ausdehnung, die wir unserer Untersuchung geben können, wird hauptsächlich von unseren Kenntnissen über die Temperaturen der Maxima von Dichten wässeriger Lösungen abhängen. Daher soll im folgenden Kapitel das über diese bekannt gewordene zusammengestellt werden.

§ 2. Die Maxima der Dichten wässeriger Lösungen.

Die Maxima der Dichten von Lösungen sind wiederholt Gegenstand experimentellen Studiums gewesen, auch an Regeln über Beziehungen der Erniedrigungen der Temperaturen grösster Dichte zu den Gefrier-

punkten von Lösungen, sowie an Versuchen zur Aufstellung stöchiometrischer Beziehungen hat es nicht gefehlt.

Despretz[1]), dem wir die meisten und wohl auch die besten Messungen der Temperaturen der grössten Dichte von Lösungen verdanken, fand, dass im grossen und ganzen die Temperaturen der Maxima der Dichten proportional dem Gehalte an gelöster Substanz erniedrigt werden. Derselbe hebt hervor, dass zwischen den Erniedrigungen der Temperaturen der grössten Dichte und denen des Gefrierpunktes keine einfache Beziehung existiert, es sei denn, dass man die Thatsache, dass die Erniedrigungen der Temperatur der grössten Dichte gewöhnlich sehr viel grösser sind als die der Gefrierpunkte, als solche betrachte.

Die späteren Bestimmungen von Rosetti und de Coppet[2]) an Lösungen von Alkohol in Wasser haben aber auch dieser Beziehung die Bedeutung einer umfassenden Regel geraubt. Bei solcher Lage der Angelegenheit muss es um so mehr wunder nehmen, dass de Coppet von neuem[3]) auf seine in Vergessenheit geratenen Beziehungen[4]) zwischen den Erniedrigungen der Temperaturen grösster Dichte D und den Gefrierpunktserniedrigungen c zurückgekommen ist. Nach de Coppet soll der Quotient $\frac{D}{c}$ für gewisse Gruppen von Stoffen konstante Werte erhalten. Diese Gruppen sind folgende:

1. $\frac{D}{c} = 4$ bei Kaliumhydroxyd, Oxalsäure, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium und Jodkalium.
2. $\frac{D}{c} = 7 - 8$ bei Rohrzucker, Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Natriumkarbonat und Natriumsulfat.
3. $\frac{D}{c} = 11 - 12$ bei Kupfersulfat.

Eine nüchterne Betrachtung des vorliegenden Beobachtungsmaterials kann meiner Meinung nach nur zu dem Resultat führen, dass zwischen den Erniedrigungen der Temperaturen grösster Dichten und den osmotischen Drucken oder Gefrier- und Dampfspannungserniedrigungen keine einfache allgemein gültige Regel aufzustellen ist. Um den Leser von den diesbezüglichen Unregelmässigkeiten zu überzeugen, mag folgende Zusammenstellung Platz finden.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. **70**, 1—81. 1839.
[2]) Compt. rend. **115**, 653. 1892.
[3]) Compt. rend. **115**, 606. 1892.
[4]) Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 114. 1872.

Für die 0·5 g-Moleküle auf 1000 g Wasser enthaltenden Lösungen folgender Salze wurden nach den Messungen des Verfassers die Dampfspannungserniedrigungen bei 100° interpoliert, aus diesen wurden die osmotischen Drucke für die Temperatur 0° durch Multiplikation mit dem Faktor 1·63 berechnet und in folgende Tabelle eingetragen. Vergleicht man die osmotischen Drucke mit den aus Bestimmungen von Despretz interpolierten Temperaturerniedrigungen der Maxima der Dichten, so findet man zwischen ihnen keinen Parallelismus, geschweige denn eine Proportionalität. Ferner ersieht man, dass die Zunahme der aus den Erniedrigungen der grössten Dichte berechneten Zunahme des Binnendrucks (Gleichung I) den osmotischen Druck 10 bis 20 mal übertrifft. Eine einfache Beziehung zwischen osmotischem Druck und Vermehrung des Oberflächendrucks durch den Stoff, welchen der osmotische Druck ausübt, existiert offenbar nicht.

Formel des Salzes	Dampfspannungs-erniedrigung bei 100°	Osmot. Druck bei 0° Atmosph.	$t_m - t_m'$	ΔK in Atmosph.
$NaCl$	12·3	20·0	6·78	388
KOH	15·0	24·4	7·25	413
$CaCl_2$	17·0	27·7	10·2	581
K_2SO_4	13·7	22·3	14·8	844
K_2CO_3	14·4	23·4	15·2	866
Na_2SO_4	12·6	20·5	15·3	872
Na_2CO_3	14·3	23·3	15·5	883

Schliesslich giebt die folgende Zusammenstellung der Temperaturerniedrigungen der Maxima der Dichten von Lösungen weitere Daten gegen die arithmetischen Beziehungen von de Coppet. Doch soll auf eine Diskussion derselben verzichtet werden, da man sich an der Hand folgender Tabellen leicht ein Urteil bilden kann.

Aus den Beobachtungen von Despretz[1]) wurden für Lösungen, die bei 7° im Liter n_v g-Moleküle Salz enthalten, die Werte $t_m - t_m'$ in Celsiusgraden interpoliert. Die extrapolierten Werte sind mit einer Asteristik versehen worden.

	$n_v = 0{\cdot}25$	0·5	0·7	1·0	1·5
$NaCl$	3·3	6·7	9·7	16·0	24·0*
KOH	3·6*	7·3	10·2	14·9	22·8*
$CaCl_2$	4·4	10·9	15·3*	21·8*	32·7*
$CuSO_4$	5·1	11·1	15·4*	22·3*	33·4*
H_2SO_4	5·8	11·8	16·5	23·6*	35·4*
K_2CO_3	7·1	15·3	21·4*	30·6*	45·9*

[1]) Ann. chim. et phys. **70**, 56—81. 1839.

	n_v = 0·25	0·5	0·7	1·0	1·5
K_2SO_4	7·5	14·7	20·6*	29·5*	44·2*
Na_2CO_3	7·9	15·2	21·3	30·5*	45·7*
Na_2SO_4	8·0	15·6	21·9*	31·3*	46·9*
Alkohol[1])	− 0·15	− 0·3	− 0·2	+ 0·3	+ 1·3

Ferner ergiebt sich aus den Messungen von Folgheraiter[2]):

	n_v = 0·0625	0·125	1·0
Gallussäure	0·84	1·68*	13·5*
Salicylsäure	1·30*		21·0*

Schliesslich hat Herr Zbigniew Kozarzewsky auf meine Veranlassung für folgende Lösungen enthaltend im Liter Lösung bei 18° n_v g-Moleküle-Substanz die tabellierten Erniedrigungen bestimmt.

NaHO	t_m'	$t_m - t_m'$	*BrH*	t_m'	$t_m - t_m'$	*KBr*	t_m'	$t_m - t_m'$
1/16	+ 2·90	1·10	1/16	3·40	0·60	1/16	3·06	0·94
1/8	+ 1·90	2·10	1/8	3·08	0·92	1/8	2·44	1·56
			1/4	2·30	1·70	1/4	0·90	3·10
HCl			*NaBr*					
1/16	+ 3·46	0·54	1/16	2·90	1·10			
1/8	+ 2·90	1·10	1/8	2·00	2·00			
1/4	+ 2·40	1·60						

Überblickt man nochmals die tabellarische Zusammenstellung der Temperaturerniedrigungen der Maxima der Dichten, so kann man vor allem den Wunsch nach Vermehrung des vorliegenden Materials nicht unterdrücken. Erst nach einer sehr bedeutend erweiterten Experimentaluntersuchung könnte vielleicht in stöchiometrischer Hinsicht etwas befriedigendes gewonnen werden.

§ 3. Verminderung der Kompressibilität von Lösungen gegenüber der des Lösungsmittels.

Falls in der That der Oberflächendruck des Lösungsmittels beim Auflösen eines beliebigen Stoffes in demselben entsprechend der Gleichung I zunimmt, so ist man berechtigt zu erwarten, dass, weil die Kompressibilität von Flüssigkeiten mit steigendem Druck abnimmt, die Kompressibilitäten von Lösungen kleiner sein werden als die des Lösungsmittels. Bedeuten τ die Differenz der Kompressibilitäten des Lösungsmittels und der p %-Lösung, λ die Abnahme der Kompressibilität des Lösungsmittels pro Atmosphäre und γ die des gelösten Stoffes, so erhält man folgende Beziehung

$$\tau = \lambda \Delta K \left(1 - \frac{p}{100}\right) + \gamma \Delta K \frac{p}{100}. \qquad \text{(II)}$$

[1]) de Coppet, Compt. rend. **115**, 653. 1892.

[2]) Il Nuovo Cimento (3) **9**, 5—21. 1881.

Da λ und γ offenbar immer Grössen derselben Ordnung sind, so genügt für nicht allzu konzentrierte Lösungen die Annäherungsformel:

$$\tau = \lambda \Delta K. \qquad \text{(III)}$$

Den Vergleich der Rechnung mit der Beobachtung wollen wir folgender Weise führen: Zuerst soll unter der Annahme, dass die Verkleinerung der Kompressibilität von Lösungen durch Vermehrung des Binnendrucks derselben verursacht wird, mit Hilfe der Annäherungsformel III die Abnahme der Kompressibilität des Wassers bei steigendem Druck berechnet werden. Dieser aus den am meisten Zutrauen verdienenden Bestimmungen von Röntgen und Schneider abgeleitete Wert soll dann mit den Resultaten unmittelbarer Beobachtungen über die Abnahme der Kompressibilität bei steigendem Druck verglichen werden.

Aus den Bestimmungen von Röntgen und Schneider[1]) der relativen Kompressibilitäten von Lösungen bei 18° enthaltend 0.7 g-Moleküle auf 1000 g Wasser, wurden die absoluten Erniedrigungen der Kompressibilität der Lösungen, τ, unter Zugrundelegung der Kompressibilität für Wasser bei 18° $\mu = 450 \times 10^{-7}$ abgeleitet. Da der Binnendruck des Wassers und der Lösungen sich zwischen 0° und 18° nur unbedeutend ändern kann, so findet man die gesuchte Kompressibilitätsverringerung des Wassers λ durch Einsetzung der in folgender Tabelle enthaltenen Grössen in die Formel III, also $\lambda = \frac{\tau}{(t_m - t_m') \times 57}$

	$t_m - t_m'$	$\tau \times 10^7$	$\lambda \times 10^7$
$NaCl$	9·7	35	0·063
Na_2SO_4	21·9	83	0·066
Na_2CO_3	22·3	86	0·064
KOH	10·2	49	0·084
K_2SO_4	20·2	83	0·072
K_2CO_3	20·3	85	0·073

Als Mittel der 6 λ-Werte ergiebt sich $0{\cdot}071 \times 10^{-7}$. Die Übereinstimmung der für verschiedene Lösungen berechneten Werte ist genügend. Die grosse Abweichung beim KOH erklärt sich wohl durch einen Gehalt der von Röntgen und Schneider benutzten Kalilösung an Kaliumkarbonat.

Tait und Amagat haben die Abhängigkeit der Kompressibilität des Wassers vom Druck untersucht. Nach Tait[2]) hat das von der Temperatur unabhängige Glied der Kompressibilität des Wassers für den Druck p in Tonnen pro Quadratzoll die Form $10^{-7}(520 - 17\,p + p^2)$.

[1]) Wied. Ann. **29**, 165. 1886. [2]) Beiblätter **13**, 441. 1889.

Die Abnahme der Kompressibilität des Wassers pro Atmosphäre berechnet sich hiernach:

bei 150 Atmosphären zu $0{\cdot}105 \times 10^{-7}$
„ 300 „ „ $0{\cdot}099 \times 10^{-7}$
„ 600 „ „ $0{\cdot}085 \times 10^{-7}$

Bei Drucken zwischen 500 — 1000 Atmosphären würde die Abnahme der Kompressibilität des Wassers zwischen 0·067 — 0·08 liegen, in befriedigender Übereinstimmung mit den von uns berechneten Grenzen 0·063 — 0·073.

Nach Amagat[1]) bleibt die Abnahme der scheinbaren Kompressibilität des Wassers in einem Stahlcylinder bis zu 1500 Atmosphären konstant. Dieselbe ergiebt sich pro Atmosphäre zu $0{\cdot}096 \times 10^{-7}$. Nach neueren Angaben Amagats[2]) soll die Abnahme der wahren Kompressibilität des Wassers zwischen 250 und 1250 Atmosphären $0{\cdot}117 \times 10^{-7}$ pro Atmosphäre betragen. So viel aus den Angaben Amagats ersichtlich, sind die Versuche alle in demselben Stahlcylinder ausgeführt worden. Nun giebt aber Amagat die Abnahme der wahren Kompressibilität des Äthers kleiner an als die der scheinbaren; sollte nicht hier ein Versehen unterlaufen sein, und die Zunahme der Dilatation des Stahlcylinders mit wachsendem Druck anstatt von der scheinbaren Kompressibilität des Wassers abgezogen zu derselben addiert worden sein? Falls diese Vermutung richtig ist, erhält man für λ nach Amagat in vorzüglicher Übereinstimmung mit Tait $0{\cdot}075 \times 10^{-7}$.

Ein weiterer Vergleich der Beobachtung und der Rechnung giebt ebenfalls, bei Berücksichtigung der mangelhaften Beschaffenheit des Beobachtungsmaterials, ein nicht konträres Resultat. Betreffs der Güte folgender Beobachtungen von M. Schumann[3]) sei auf die Kritik Röntgens[4]) verwiesen. Setzen wir $\lambda = 0{\cdot}07 \times 10^{-7}$, so ergiebt sich τ berechnet $= 4(t_m - t_m')$.

p %	$t_m - t_m'$	τ beobachtet	τ berechnet
Chlorcalcium.			
3·96	7·1	19×10^{-7}	28×10^{-7}
8·70	18·5	91	74
16·37	38·0	143	152
Chlornatrium.			
1·32	3·0	6×10^{-7}	12×10^{-7}
3·51	8·6	16	34
13·53	41·9	146	168

[1]) Compt. rend. **103,** 429—433. 1886.
[2]) Wied. Ann. **31,** 14—58. 1887.
[3]) Compt. rend. **115,** 638. 1892.
[4]) Wied. Ann. **31,** 1000. 1887.

Pagliani und Palazzo[1]) haben die Kompressibilität der Lösungen von Alkohol in Wasser bestimmt. Da die Abnahme der Kompressibilität von Alkohol bei steigendem Druck sehr viel bedeutender ist als beim Wasser, so muss die Rechnung nach der Formel II geführt werden. Cailletet[2]) und Amagat[3]) haben in guter Übereinstimmung die Abnahme der Kompressibilität des Alkohol zwischen 0 und 600 Atmosphären zu $0{\cdot}4 \times 10^{-7}$ und $0{\cdot}54 \times 10^{-7}$ pro Atmosphäre bestimmt. Nach Einsetzen der Werte von Amagat für die Abnahme der Kompressibilität für Wasser $0{\cdot}072 \times 10^{-7}$ und $0{\cdot}54 \times 10^{-7}$ für Alkohol in die Formel II erhält man $\tau = 4{\cdot}0 \times 10^{-7} \times (t_m - t_m') \left(1 - \frac{p}{100}\right) + 31 \times 10^{-7} (t_m - t_m') \frac{p}{100}$

p %	$t_m - t_m'$	Pagliani τ beob.	τ ber.
6·69	1·5	46	9
11·38	7·5	79	54
13·29	18·5	92	109

Die Rechnung verlangt, weil die Temperatur des Maximums der Dichte von Alkohollösungen sich von der des Wassers kaum unterscheidet, für Lösungen von Alkohol bis zu 7 % in Wasser dieselben Kompressibilitäten wie für reines Wasser. Die einzige Beobachtung von Pagliani innerhalb dieses Konzentrationsintervalles scheint mir nicht gewichtig genug um ernstliche Bedenken zu unterstützen. Immerhin wäre eine Wiederholung von Bestimmungen sowohl der Kompressibilitäten als auch der Temperaturen der maximalen Dichte innerhalb jener Konzentrationsgrenzen sehr erwünscht.

§ 4. Die Ausdehnungskoëffizienten von Salzlösungen.

Nach Amagat[4]) nimmt die Ausdehnung des Wassers für gleiche Temperaturintervalle mit steigendem Druck bedeutend zu. Dementsprechend ist zu erwarten, dass auch die Ausdehnungen von Lösungen in Wasser bedeutend grösser sind, als die des Wassers, da sich ja in ihnen das Wasser unter einem höheren Binnendruck befindet, als im reinen Zustande. In der That sind die Ausdehnungen von Salzlösungen bei niederen Temperaturen von $0^0 - 60^0$ ausnahmslos grösser als die des reinen Wassers[5]).

[1]) Rendiconti Acc. dei Lincei, S. 477. 1889.
[2]) Winkelmanns Handbuch der Physik I, S. 362.
[3]) Compt. rend. **115,** 638. 1892. [4]) Compt. rend. **105,** 1120—22. 1877.
[5]) G. Th. Gerlach, spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiburg 1859. — G. J. W. Bremer, diese Zeitschr. **3,** 423. 1888.

Um die Wärmeausdehnungen der Salzlösungen zu berechnen, wollen wir fürs erste annehmen, dass sich das gelöste Salz betreffs seiner Ausdehnung unter Druck so wie das Wasser verhält. Solange man sich auf Konzentrationen bis 10 % Salz beschränkt, und bei dem heutigen Stande des Beobachtungsmaterials sind wir hierzu gezwungen, wird diese Annahme, trotz ihrer Unwahrscheinlichkeit, bei der relativen Fehlerhaftigkeit des Beobachtungsmaterials unnütze Komplikationen vermeiden helfen.

Nach der von Amagat für die Ausdehnungskoëffizienten des Wassers unter verschiedenen Drucken gegebenen Tabelle wurde folgende umgerechnet. Es sind hier die Ausdehnungen multipliziert mit 10^5 für die angegebenen Temperaturintervalle unter dem Druck p in Atmosphären tabelliert. Das Volumen des Wassers bei 0° wurde sowohl hier als auch bei den Ausdehnungen der Lösungen als Einheit angenommen.

Ausdehnung des Wassers nach Amagat.

$t°$	$p = 1$	500	1000	2000	3000 Atm.
0—10°	1·2	15·6	25·0	35·2	38·3
0—30°	41·3	68·7	90·6	114·6	124·5
0—50°	118·0	147·5	173·5	204·0	206·5

Da die Zunahme des Binnendrucks einer Lösung gegenüber dem des Wassers aus den Temperaturerniedrigungen des Maximums der Dichte bekannt ist, so können wir mit Hilfe dieser Drucke die entsprechenden Ausdehnungen aus der Tabelle Amagats interpolieren und die berechneten Ausdehnungen mit den direkt gefundenen vergleichen. In folgenden Tabellen ist dieser Vergleich ausgeführt worden. Dieselben enthalten die mit 10^4 multiplizierten Ausdehnungen für Lösungen von Natriumsulfat und Chlornatrium nach den Beobachtungen von Gerlach[1]) und für Chlorcalcium und Natriumkarbonat nach Bremer[2]).

Na_2SO_4.

p %	=	2 %		5 %		10 %	
$t_m - t_m'$	=	4·5		11·5		24·4	
ΔK in Atm.	=	256		650		1390	
t	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
0—10°	9·3	10	19	17	29	21	
0—30°	55	54	75	75	100	85	
0—50°	133	132	155	155	185	173	

$NaCl$.

5 %		10 %		15 %	
17·5		29·7		47·5	
1000		1690		2710	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
25	14	32	25	37	30
91	69	107	88	122	103
173	150	194	174	206	172

$CaCl_2$.

m.-g Salz in 100 g Wasser	4·43		7·50		13·60		28·55	
$t_m - t_m'$	7·7		14·5		27·2		57·1	
ΔK in Atm.	440		830		1550		3250	
t	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0—10°	14	14	22	20	30	28	39	35
0—30°	65	63	83	74	103	92	127	110
0—50°	144	140	165	153	189	171	207	191

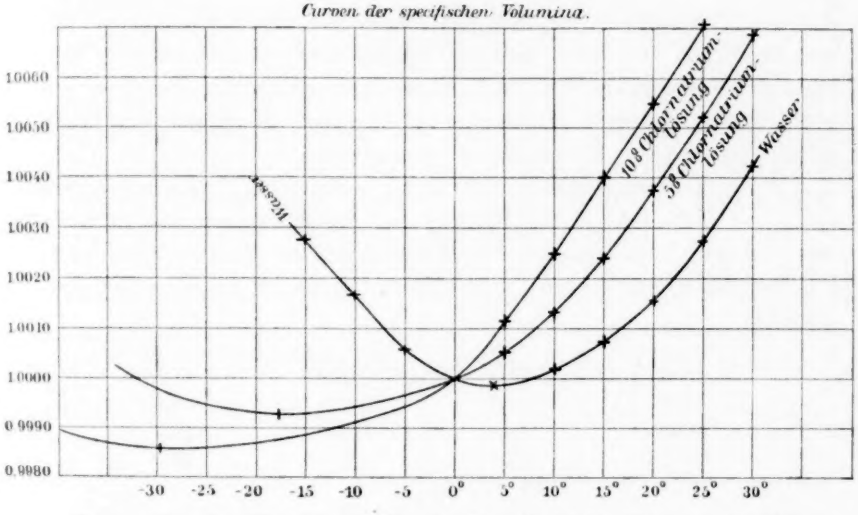
Na_2CO_3.

3·24		7·46		10·14	
9·7		21·5		29·4	
550		1220		1680	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
16	20	27	22	28	30
71	80	100	87	98	103
150	161	180	170	183	192

[1]) l. c. [2]) l. c.

Wenn man bedenkt, dass die Bestimmungen der Wärmeausdehnungen ein und desselben Beobachters um fünf Einheiten voneinander abweichen, so wird man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Ausdehnungen für genügend erachten und zugleich zugeben, dass, bevor nicht die Ausdehnungen genauer bestimmt worden sind, es nicht nötig ist, die Ausdehnung des gelösten Salzes in die Rechnung einzuführen.

Die Wärmeausdehnung von Lösungen in Wasser geht also bei niederen Temperaturen genau so vor sich, als ob die Lösungen sich unter sehr bedeutend höheren Drucken befinden als das reine Wasser. Die vorliegenden Verhältnisse überblickt man mit einem Schlage auf der beiliegenden Tafel.



Es wurden für Wasser so wie für 5 und 10 % Chlornatriumlösungen nach den Daten von G. Th. Gerlach[1]) die Kurven der spezifischen Volumina konstruiert. Das Volumen bei 0° jeder der Flüssigkeiten wurde als Einheit angenommen. Ein Teilstück der Ordinate entspricht $\frac{1}{1000}$ Teil der Volumeneinheit.

Durch Erhöhung des Druckes wird das Maximum der Volumenkurven von höheren zu niederen Temperaturen verschoben. Daher ist die Wärmeausdehnung von Lösungen sowie des Wassers unter Druck zwischen 0° und 10° so bedeutend grösser als die des reinen Wassers. Eine Kurve für die spezifischen Volumen des Wassers unter einem be-

[1]) l. c.

liebigen höheren Druck konnte leider nicht konstruiert werden, da das Detail der Messungen Amagats noch nicht publiziert ist. Doch dürfte ja im vorhergehenden genügend erhärtet sein, dass die spezifischen Volumenkurven von Wasser und einer verdünnten Salzlösung, welche sich beide unter gleichen Binnendrucken befinden, vollständig koinzidieren.

§ 5. Die Abhängigkeit der Kompressibilität der Lösungen von der Temperatur.

Die Kompressibilität des Wassers nimmt im Gegensatz zu der aller anderen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur bis 63° ab, von dieser Temperatur an nimmt dieselbe zu. Nach Amagat[1]) wird die Temperatur des Minimums der Kompressibilität durch Druck erniedrigt. Die Art der Abhängigkeit ist aber leider noch nicht bestimmt worden. Entsprechend der Thatsache, dass bei Vermehrung des Druckes das Maximum der Kompressibilität von höheren zu niederen Temperaturen wandert, ist bei wässerigen Lösungen bei Zunahme der Konzentration derselben eine analoge Verschiebung zu erwarten.

Das zur Prüfung dieser Vermutung vorhandene Beobachtungsmaterial beschränkt sich meines Wissens auf die Messungen von Pagliani und Palazzo[2]) an Lösungen von Äthylalkohol in Wasser. Für folgende p %-Lösungen wurden die Temperaturen minimaler Kompressibilität t_{Mi} gefunden.

p %	t_{Mi}	$t_{Mi} - t_{Mi}'$	$t_m - t_m'$
0	63·0	1·5	1·5
6·69	61·5	7·5	6·8
11·38	55·5	18·5	10·0
13·29	44·5	63·0	22·0
19·67	bis 0°		

Man sieht, dass bei Zunahme des Binnendruckes das Minimum zuerst langsam, dann rasch gegen niedere Temperaturen wandert. Es muss folgenden Experimentaluntersuchungen überlassen bleiben, die Abhängigkeit des Minimums vom Druck für Wasser festzustellen und dann weiter zu prüfen, ob die Temperaturen der Maxima von Lösungen, berechnet mit Hilfe des Zuwachses der Binnendrucke, mit den direkt beobachteten übereinstimmen.

§ 6. Volumenänderungen beim Lösen und bei der Neutralisation.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass, wenn zwei Flüssigkeiten von gleichen Binnendrucken eine Lösung ohne Änderung des Binnendrucks

[1]) Compt. rend. **104**, 1161. 1887. [2]) l. c.

bilden, das Volumen der Lösung gleich dem der Lösungskomponenten sein wird. Setzen wir trotz jener inneren Unwahrscheinlichkeit das Summationsgesetz der Volumina als gültig voraus, um die Volumenänderungen beim Lösen zweier Flüssigkeiten, abgesehen von den durch Änderung der Binnendrucke veranlassten Dilatationen und Kontraktionen zu erfahren.

Bedeuten K_p und K die Binnendrucke des sich lösenden Stoffes und des Lösungsmittels, ΔK die Änderung des Binnendrucks des Lösungsmittels bei Bildung der p %-Lösung und schliesslich μ_p und μ die mittleren Kompressionskoëffizienten des sich lösenden Stoffes und des Lösungsmittels für die entsprechenden Druckintervalle, so ergiebt sich unter Annahme des Summationsgesetzes die Volumänderung C in cbcm bei der Bildung von 100 cbcm einer p %-Lösung wie folgt:

$$C = p\mu_p\,(K_p - K) - (100 - p)\,\mu\Delta K. \qquad \text{(IV)}$$

Folgende Tabelle giebt die aus den von D. J. Mendelejew[1]) angegebenen spezifischen Gewichten bei 0° abgeleiteten Kontraktionen C gef. bei der Bildung der p %-Lösung von Äthylalkohol in Wasser nebst den nach der Formel berechneten Kontraktionen C ber.

Die Binnendrucke für Alkohol und Wasser bei 0° wurden zu $K_p = 5000$ Atmosphären und $K = 25000$ Atmosphären angenommen. Der Kompressionskoëffizient von Alkohol wurde für das Druckintervall 5000 bis 25000 zu 50×10^{-6} geschätzt, und der mittlere Kompressionskoëffizient des Wassers bei 0° wurde $\mu = \left(520 - 0{\cdot}08\,\frac{\Delta K}{2}\right)10^{-7}$ gesetzt.

p	ΔK[2])	$p\mu_p \times (K_p - K)$	$(100-p) \times \mu\Delta K$	$C_{\text{gef.}}$	$C_{\text{ber.}}$	$C_{\text{gef.}} - C_{\text{ber.}}$	$\frac{C_{\text{gef.}} - C_{\text{ber.}}}{p}$
5%	34	— 4·99	— 0·18	— 0·34	— 5·17	4·83	0·97
10%	256	— 10·31	— 1·17	— 0·89	— 11·48	10·59	1·06
15%	741	— 16·34	— 3·08	— 1·60	— 19·42	17·82	1·19
20%	1370	— 23·38	— 5·09	— 2·37	— 28·47	26·10	1·40

Wie ersichtlich sind die berechneten Kontraktionen sehr bedeutend grösser als die beobachteten, demnach kann, wie es ja auch von vornherein wahrscheinlich war, von der Gültigkeit des Summationsgesetzes nicht die Rede sein. Alkohol und Wasser unter gleichen Binnendrucken gemischt ergeben, nachdem eben dieser gleiche Binnendruck auch in der

[1]) Über die Verbindungen von Alkohol mit Wasser. St. Petersburg, Doktorschrift 1865. S. 115.

[2]) de Coppet, l. c.

Lösung hergestellt worden ist, nicht unbedeutende Volumenvergrösserungen. Diese Dilatationen sind den Mengen des sich lösenden Alkohols nicht proportional $\left(\text{siehe die Quotienten } \frac{C \text{ gef.} - C \text{ ber.}}{p}\right)$. Trotz dieser Komplikation bieten die Werte $\frac{C \text{ gef.} - C \text{ ber.}}{p}$ manches Interesse hinsichtlich der molekularen Eigenschaften, so dass eine Beschaffung von experimentellem Material in dieser Richtung eine nicht undankbare Aufgabe wäre.

Im Vergleich zu den bei der Lösung auftretenden Volumenänderungen sind die bei der Verdünnung von Lösungen mit ihrem Lösungsmittel beobachteten sehr gering. Setzen wir wiederum, und dieses Mal mit grösserer Berechtigung, das Summationsgesetz der Volumina als gültig voraus. Bedeuten ΔK_p und $\Delta K_p'$ die Differenzen der Binnendrucke der ursprünglichen und der neu entstandenen Lösung gegenüber dem Lösungsmittel, μ_p und μ die Kompressibilitäten der ursprünglichen Lösung und des Lösungsmittels, so ergiebt sich die beobachtete Volumenänderung

$$v = (\Delta K_p - \Delta K_p')\,(\mu_p - \mu). \qquad \text{(V)}$$

Da die Zunahme des Binnendrucks der Lösung gegenüber dem des Lösungsmittels annähernd proportional der Konzentration der Lösung wächst, so werden, und da μ immer grösser ist als μ_p, beim Verdünnen von Lösungen, in denen sich während des Verdünnens keine Reaktionen vollziehen, immer Kontraktionen beobachtet werden. Beim Verdünnen von Lösungen, nicht stärker als 10 %, mit der in denselben enthaltenen Menge von Wasser vereinfacht sich die Formel V. Die Differenz $\mu_p - \mu = -0{\cdot}08\,\Delta K$ (siehe § 4) setzend erhalten wir als Annäherungsformel

$$v = -0{\cdot}04\,\Delta K^2 \times 10^{-7}.$$

Trotzdem folgende Lösungen der Bedingung der Reaktionslosigkeit beim Verdünnen nicht genügen, so berechnen wir die Kontraktionen bei Verdünnen derselben mit der in ihnen enthaltenen Wassermenge und vergleichen die berechneten Kontraktionen mit den von R. Broom[1]) direkt bestimmten.

	p	$\mu - \mu_p$	ΔK	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$
K_2SO_4	10·1 %	80×10^{-7}	1140	— 0·082	— 0·045
Na_2SO_4	8·04	80×10^{-7}	1160	— 0·107	— 0·046
Na_2CO_3	16·66	165×10^{-7}	3480	— 0·206	— 0·287

Die Untersuchung sowohl der Volumänderungen bei der Auflösung als auch der beim Verdünnen gestattet nicht, wegen der Komplikation

[1]) Beiblätter der Ann. **10**, 604.

der hier vorliegenden Verhältnisse, ein endgültiges Urteil über die Zulässigkeit unserer Anschauungen zu gewinnen. Es scheint, dass man nach einer erweiterten experimentellen Untersuchung der Volumänderungen bei der Neutralisation zu einer Entscheidung gelangen könnte. Unternehmen wir es, wenn auch ohne Aussicht auf ausschlaggebenden Erfolg, die Volumänderungen bei der Neutralisation zu berechnen und mit den von W. Ostwald mit grosser Sorgfalt gemessenen zu vergleichen.

Nach den Anschauungen von Arrhenius handelt es sich bei der Neutralisation der starken Säuren mit starken Basen wesentlich um eine Bildung von Wasser aus den Ionen H und OH. Die Volumenänderung bei der Neutralisation einer starken Base mit einer starken Säure in Verdünnungen, bei welchen die ganze Menge der Säure und Base nur in Form von Ionen vorhanden ist, stellt sich als eine Volumenänderung entsprechend der Änderung der Binnendrucke plus der Volumenänderung bei der Bildung eines g-Molekels Wasser aus seinen Ionen OH und H dar. Bei der Neutralisation von Lösungen, die jener Bedingung nicht genügen, kämen hierzu noch die Volumänderungen bei der vollständigen Dissociation und der teilweisen Regeneration des Salzes aus seinen Ionen hinzu.

Bedeuten ΔK_A und ΔK_B die Unterschiede der Binnendrucke von Lösungen einer Säure A und einer Base B gegenüber dem Binnendruck des reinen Lösungsmittels, ΔK_C denselben der aus A und B entstandenen Salzlösung und μ_C den Kompressionskoëffizienten der Salzlösung, so ergiebt sich die Volumenänderung bei der Entstehung von 1000 Volumen Salzlösung

$$\Delta v = \mu_C \left[\frac{1}{2}(\Delta K_A + \Delta K_B) - \Delta K_C\right] 10^{-4}. \qquad \text{(VI)}$$

Den Wert μ_C für verschiedene Salzlösungen findet man aus der Gleichung $\mu_C = (463 - 0{\cdot}07\,\Delta K) \times 10^{-7}$.

In folgender Zusammenstellung findet man für Lösungen, die in 1000 g-Lösung 1 oder $\frac{1}{2}$ g-Mol. enthalten, die Werte $t_m - t_m'$, sowie ΔK_A, ΔK_B, und ΔK_C. Die nach Bestimmungen von Herrn Zbigniew Kozarzewsky extrapolierten Werte sind mit einer Asteristik versehen.

	$t_m - t_m'$	ΔK_B			$t_m - t_m'$	ΔK_C
$1\,KOH$	14·7	838		$^1/_2\,NaCl$	6·7	382
$1\,NaOH$	16·0*	912		$^1/_2\,KCl$	6·0*	350
$1\,HCl$	6·4*	365	ΔK_A	$^1/_2\,NaBr$	7·5*	427
$1\,HBr$	6·5*	370		$^1/_2\,KBr$	6·0*	342

Folgende Zusammenstellung giebt die von Ostwald gefundenen Dilatationen ΔV gef. bei der Bildung von 1000 g-Lösung, enthaltend

$\frac{1}{2}$ g-Molekel des bezeichneten Salzes und die nach der Formel II berechneten Dilatationen ΔV ber.

	$\Delta V_{ber.}$	$\Delta V_{gef.}$
0·5 $NaCl$	11·3 ccm	9·8 ccm
0·5 KCl	11·0	10·0
0·5 $NaBr$	9·6	10·0
0·5 KBr	11·7	10·2

In allen diesen Lösungen ist nicht die ganze Salzmenge dissociiert, sondern etwa 80 % derselben. Daher kann die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Dilatationen circa 1 cbcm nicht als die der Bildung von 1 g-Molekel Wasser aus seinen Ionen H und OH entsprechende Kontraktion betrachtet werden, dieselbe ist vielmehr die Summe mehrerer Kontraktionen und Dilatationen. Daher kann man auch nicht in der zufälligen Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Volumina eine Bestätigung der entwickelten Anschauungen erblicken, sondern muss dieselbe in dem Umstande suchen, dass die Rechnung sowohl als die Beobachtung den Dilatationen bei der Bildung jener vier Salze annähernd gleiche Werte zuschreibt.

§ 7. Mit der Berechnung der Volumenänderungen beim Lösen und bei der Neutralisation scheint die Anwendbarkeit der Hilfsgrösse ΔK noch nicht erschöpft. So könnte man die Lösungswärme berechnen. Dieselbe würde sich als Summe der Verdampfungswärme unter dem osmotischen Drucke des sich lösenden Stoffes und der Kompressionswärme der Lösung bei Erhöhung des Binnendruckes um ΔK darstellen. Leider fehlt es an geeigneten Bestimmungen der Lösungswärmen, so dass das experimentelle Material zur Prüfung dieser Vermutung erst beschafft werden muss.

Ferner wird eine Reihe von Eigenschaften der Flüssigkeiten durch Vermehrung des Druckes beeinflusst, auf diesen Einfluss des Druckes musste bei der Berechnung der entsprechenden Eigenschaften von Lösungen Rücksicht genommen werden. So z. B. berechnet sich das Lichtbrechungsvermögen von Lösungen in erster Annäherung nach der Mischungsformel; es wäre nicht uninteressant, dasselbe für Lösungen einiger Nichtelektrolyte genauer zu bestimmen, und zu prüfen, ob nicht bei Rücksichtnahme auf den vermehrten Binnendruck in der Lösung eine grössere Annäherung erreicht wird.

Jurjew (Dorpat), im März 1893.

Referate.

118. Über die Messung der Diffusionskoëffizienten von Flüssigkeiten von F. Niemöller (Wied. Ann. **47**, 694—705. 1892). Das Verfahren beruht auf der Änderung des Widerstandes, welchen eine Säule einer verdünnten Lösung eines Elektrolyts durch den Eintritt des diffundierenden Elektrolyts erfährt. Die Berechnung ist ziemlich verwickelt, da man es mit einer Säule von veränderlicher Konzentration zu thun hat; die beobachteten Koëffizienten schwanken zwischen 0·0103 und 0·110 in derselben Versuchsreihe. Das Verfahren ist nur mit Elektrolyten und nicht mit reinem Wasser als Diffusionsflüssigkeit ausführbar.

W. O.

---

119. Über den Temperaturkoëffizienten des elektrischen Widerstandes von Quecksilber von D. Kreichgauer und W. Jäger (Wied. Ann. **47**, 513—528. 1892). Der Widerstand ergiebt sich aus der Formel

$$w_t = w_0(1 + 0{\cdot}0008827\,t + 0{\cdot}00000126\,t^2).$$

Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Guillaume überein.

W. O.

---

120. Über Elektrizitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen von K. Wesendonk (Wied. Ann. **47**, 529—566. 1892). Durch eine grosse Anzahl sorgfältiger und mannigfaltiger Versuche kommt der Verf. zu dem Schluss, dass staub- und nebelfreie Gase sich überhaupt schwerlich durch Reibung elektrisieren lassen. *W. O.*

---

121. Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden von F. Richarz (Wied. Ann. **47**, 567—582. 1892). Der Verf. setzt das Verhältnis seiner früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand zu der gleichnamigen Arbeit von Wüllner und Koch (**11**, 133) auseinander. *W. O.*

---

122. Über das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids von C. Liebermann (Ber. 1893, 245—252). Es werden die vorteilhaftesten Bedingungen angegeben, unter denen es gelingt, das Dibromid mittelst des Strychninsalzes in die aktiven Isomeren zu spalten. *W. O.*

---

123. Die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in den Jahren 1891 und 1892 (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **13**, 113—140. 1893; auch Sonderausgabe einer dem Reichstage unterbreiteten Denkschrift, 18 S.). Auf den interessanten Bericht sei hier besonders aufmerksam gemacht, da er manches für das Laboratorium Belangreiche bringt. So ist es z. B. gegenwärtig unter Mitwirkung des Schottschen Laboratoriums gelungen, mit Glasthermometern bis 550° zu messen.

Dem Bericht ist eine ungemein sorgfältig durchgeführte Neuberechnung aller vertrauenswürdigen Ohmbestimmungen von E. Dorn beigefügt, durch welche sich als wahrscheinlichster Wert 106·28 cm Quecksilber für das Ohm ergiebt. *W. O.*

---

124. Über ein Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Faden beim Thermometer von A. Mahlke (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **13**, 58—62. 1893). Das Instrument ist ein Thermometer mit sehr langem und schmalem Gefäss und kurzer Skale, welches man neben dem Messthermometer so anbringt, dass das Gefäss neben dem Quecksilberfaden des Hauptthermometers in dem ganzen Gebiete liegt, wo dessen Temperatur veränderlich ist, und daher dessen Temperaturverhältnisse gleichfalls annimmt. Das Nähere über die Ausführung und Benutzung des Instrumentes, welches die verbesserte Anwendung eines von Guillaume (**7**, 614) angegebenen Prinzipes darstellt, muss im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

125. Untersuchungen über den elektrischen Leitungswiderstand der tierischen Gewebe von K. Alt und K. E. F. Schmidt (Archiv f. d. ges. Physiol. **53**, 575—584. 1893). Die Ableitung einer Influenzmaschine wurde in zwei Zweige gespalten; in den einen wurde das zu untersuchende Gewebe, in den anderen eine Funkenstrecke eingeschaltet; man ändert letztere messbar so lange, bis eben die Funken beginnen oder aufhören. Es ergab sich, dass unter bestimmten Vorsichtsmassregeln thatsächlich eine bestimmte Funkenstrecke einem bestimmten Widerstande entspricht, so dass durch Einschaltung von bekannten Flüssigkeitswiderständen das Funkenmikrometer empirisch auf die entsprechenden Widerstände geaicht werden kann. Die erhaltenen Zahlen haben wesentlich physiologisches Interesse. *W. O.*

---

126. Über den Verbrennungspunkt von A. Mitscherlich (Ber. 1893, 160 bis 164). Der Verf. giebt an, dass die Entzündungstemperatur von Gemischen aus Sauerstoff und Wasserstoff in beliebig geformten Gefässen unabhängig ist von der Bereitungsweise der Gase, von Lichtwirkungen, von langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt und von der Bewegung der Gase. Auch hat das Mengenverhältnis der Gase keinen Einfluss. In einem Rohr von 4·2 mm innerem Durchmesser ist diese Temperatur 674°. *W. O.*

---

127. Über die vermeinte optische Aktivität der Chlorfumarsäure und über optisch aktive Halogenbernsteinsäuren von P. Walden (Ber. 1893, 210 bis 215). Die von Perkin behauptete Aktivität der Chlorfumar- und -maleïnsäure aus Weinsäure und Phosphorchlorid erweist sich als nicht vorhanden, dagegen gelang es, aus aktiver Äpfelsäure aktive Monochlorbernsteinsäure zu gewinnen. *W. O.*

---

128. Zum Atomgewicht des Bors von E. Rimbach (Ber. 1893, 164—171). Die Versuche wurden durch Titration des Borax mit Salzsäure mit Methylorange als Indikator angestellt, nachdem Vorversuche die Anwendbarkeit des Verfahrens nachgewiesen hatten. In 9 Versuchen, deren Abweichungen innerhalb der Hundertstelprozente lagen, wurde das Atomgewicht $B = 10{\cdot}945 \pm 0{\cdot}005$ erhalten; die grössten Abweichungen sind 10·927 und 10·965. *W. O.*

---

129. Borax als Grundlage der Alkalimetrie von E. Rimbach (Ber. 1893, 171). Der Verf. empfiehlt krystallisierten Borax zur Urprüfung; 1 g Borax, in Luft mit Messinggewichten gewogen, entspricht 5·2391 ccm Normal-Salzsäure; 190·872 ist das Äquivalent des Borax unter gleichen Umständen. *W. O.*

---

130. Untersuchungen aus der mathematischen Physik. 1. Teil: Allgemeine Eigenschaften der Dielektrika vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie. 2. Teil: Über die strahlende Energie von B. Galytzin (Moskau 1893, 174 und 34 Seiten, in russischer Sprache). Die Untersuchungen des Verf. beschäftigen sich zunächst mit den Änderungen, welche die physikalischen Eigenschaften der Dielektrika (Druck, Dampfspannung, Volum u. s. w.) im elektrischen Felde erfahren. Der grosse Umfang der Abhandlung gestattet nicht, einen Auszug dieser vom energetischen Standpunkt aus durchgeführten Untersuchungen zu bringen. Über den wesentlichen Inhalt des zweiten Teils ist bereits (**11**, 133) nach anderer Quelle berichtet worden.

Es wäre sehr zu wünschen, dass der begabte Verf. auch die interessanten Untersuchungen des ersten Teils durch Herausgabe in einer bekannteren Sprache allgemein zugänglich machte. *W. O.*

---

131. Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären von D. Phookan (Ztschr. f. anorg. Ch. **2**, 7—17. 1892). Naphtalin verdampft in verschiedenen Gasen um so schneller, je leichter sie sind. Bei Anwendung von Dampfatmosphären konnten keine Regelmässigkeiten beobachtet werden. *W. O.*

---

132. Atomgewichtsbestimmungen von Nickel von G. Krüss und F. W. Schmidt (Ztschr. f. anorg. Ch. **2**, 235—284. 1892). Die Verf. versuchten, durch fraktionierte Überführung des Metalls in die Tetrakarboxylverbindung, und Oxydation des daraus erhaltenen Metalls, resp. Reduktion des Oxyds zu einem zweifellosen Atomgewicht des Nickels zu gelangen. Sie fanden aber bei diesen Versuchen auffallende Unregelmässigkeiten, deren vollständige Aufklärung zur Zeit noch nicht gelungen ist. *W. O.*

---

133. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. V. von C. Friedheim (Ztschr. f. anorg. Ch. **2**, 314—401. 1892). Wenn auch über den der beschreibenden Chemie angehörigen Inhalt dieser ausgedehnten Untersuchungen hier nicht berichtet werden kann, so sei doch erwähnt, dass der Verf. (als der erste von den beteiligten Fachgenossen) begonnen hat, sich die Aufklärungen zu Nutze zu machen, welche die Dissociationstheorie der Elektrolyte über die Natur der verschiedenen Salze, insbesondere der komplexen und der Doppelsalze zu geben vermag. Indem er sich den vom Ref. seinerzeit gegebenen Definitionen dieser beiden Gruppen anschliesst, sucht er für eine Anzahl Stoffe, insbesondere zunächst die Arsen-Molybdänsäure-Verbindungen, zu ermitteln, ob sie als Doppelsalze oder komplexe Salze aufzufassen sind. Zu zuverlässigen Entscheidungen werden solche Versuche allerdings erst führen, wenn Bestimmungen der Leitfähigkeit, der optischen Eigenschaften, der Molekulargrösse u. s. w. vorgenommen werden, die in der vorliegenden Abhandlung noch fehlen. *W. O.*

---

134. Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen von F. Freyer und V. Meyer (Zeitschr. für anorg. Ch. **2**, 1—6. 1892). Während Jodkalium leichter flüchtig ist, als Brom- und Chlorkalium, verhalten sich die leichtsiedenden Halogenverbindungen umgekehrt. Zur Prüfung, ob hierüber sich Regelmässiges ausfindig machen lasse, bestimmten die Verff. einige Siedepunkte und geben folgende Tabelle:

	Chlorid	Bromid
Bor-	17°	90°
Silicium-	59°	153°
Phosphortri-	76°	175°
Antimontri-	223°	275°
Quecksilber	307°	325°
Wismut	447°	453°
Zinndi-	606°	619°
Zink-	730°	650°

W. O.

---

135. Das Atomgewicht des Bors von W. Ramsay und Emily Aston (Journ. Chem. Soc. 1893, 207—217). Versuche über den Wassergehalt des Borax gaben in 7 Bestimmungen aus 41·9466 Borax 22·1632 Rückstand. Ferner wurde wasserfreier Borax durch Behandeln mit Salzsäure und Methylalkohol in Chlornatrium verwandelt. In fünf Versuchen gaben 20·8601 $Na^2B^4O^7$ 12·0882 $NaCl$. Eine zweite Reihe derartiger Versuche in Geräten aus hartem Glase gab in fünf Versuchen aus 23·1200 $Na^2B^4O^7$ 13·3939 $NaCl$, welches, in Chlorsilber verwandelt, 32·77487 $AgCl$ ergab. Nach einer Besprechung der möglichen Fehler gelangen die Verff. zu $B = 10{\cdot}997$. Die benutzten Atomgewichte sind $Ag = 107{\cdot}92$, $Na = 23{\cdot}05$, $Cl = 35{\cdot}45$, $Br = 79{\cdot}95$, $H = 1{\cdot}008$, $O = 16$. *W. O.*

---

136. Abänderung der Beckmannschen Siedemethode zur Bestimmung von Molekulargewichten von gelösten Stoffen von Jogi Sakurai (Journ. Chem. Soc. 1892, 989—1002). Der abgeänderte Apparat besteht aus einem Kochkolben, in welchem Dämpfe des Lösungsmittels entwickelt werden, und einem U-Rohr, das in seiner Biegung mit Glasstücken gefüllt ist und gleichfalls das Lösungsmittel enthält. Mittelst einer unten etwas gebogenen Röhre werden die Dämpfe aus dem Kochkolben zugeleitet, und das U-Rohr wird in einem Luftbade mittelst einer zweiten Flamme so erwärmt, dass die Flüssigkeitsmenge darin unverändert bleibt. Zum Zweck der Flammenregulierung werden beide Brenner von demselben Rohr durch Schläuche mit Schraubenquetschhähnen abgezweigt, nachdem zunächst ein dritter Brenner angeschlossen ist, den man frei brennen lässt, und der dazu dient, die Druckschwankungen in der Gasleitung aufzunehmen. Man bestimmt an einem in das U-Rohr eingesetzten Thermometer den Siedepunkt, fügt Substanz hinzu, bestimmt wieder den Siedepunkt, worauf man abkühlen lässt, einen Teil der Lösung herausnimmt und durch Abdampfen analysiert.

Der Verf. hält sein Verfahren für eine wesentliche Verbesserung des Beckmannschen. Er teilt zum Schluss eine Reihe von Messungen mit, die nichts neues bringen. *W. O.*

---

137. Über die Erbinerde von G. Krüss (Zeitschr. f. ph. Ch. **3**, 353—369. 1893). Die bisherige „Erbinerde" vom Atomgewichte $Er = 166—168$ erweist sich als nicht einheitlich. *W. O.*

---

138. Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung von K. Angström (Wied. Ann. **48**. 492—530. 1893). Über den Inhalt dieser Abhandlung ist nach anderer Quelle bereits früher (**11**, 277) berichtet worden. *W. O.*

---

139. Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase von F. Richarz (Wied. Ann. **48**, 467—492. 1893). Die wesentlich spekulativen Betrachtungen des Verf. führen ihn zunächst zu „einem wenn auch nur unbestimmten Anhalt" für die Möglichkeit, die mit steigender Temperatur wachsende Beständigkeit endothermischer Verbindungen kinetisch zu begreifen; ferner dazu, dass die Annahme eines einfachen Kraftgesetzes für die Wechselwirkung der Atome in der Molekel Widersprüche ergiebt. Ferner werden Untersuchungen zu Boltzmanns Theorie mehratomiger Gasmolekeln angestellt, und diese wird im Einklang mit dem Virialsatz befunden. Schliesslich bestimmt der Verf. aus den experimentellen Daten über die Dissociationswärme die Zahlenbeträge einiger in seinen Gleichungen vorkommenden Funktionen. *W. O.*

---

140. Bestimmung des Brechungsexponenten für Flüssigkeiten durch Spiegelablesung mit Fernrohr und Skala von H. Ruoss (Wied. Ann. **48**, 531—535. 1893). In einem Gefäss mit planparalleler Vorderwand befindet sich ein drehbarer Planspiegel, dessen Axe senkrecht und parallel der Vorderwand steht. Man betrachtet mit einem senkrecht zur Vorderwand gestellten Fernrohr die beiden Bilder einer Skala, welche man erhält, wenn das Gefäss zur Hälfte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist und der Spiegel eine Drehung gegen die Fernrohrnormale erfahren hat. Sind p und q die Skalenablesungen, gerechnet von der Normale der Vorderwand, so sind die Einfallswinkel α und Brechungswinkel β gegeben durch die Formeln

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{p}{e+\varepsilon}, \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{q - \varepsilon \operatorname{tg}\alpha}{e}$$

und der Brechungskoëffizient n ist

$$n = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha}.$$

Hierbei ist e die Entfernung der Skala von der Vorderwand, ε die Dicke der Flüssigkeitsschicht bis zum Spiegel. Der mittlere Fehler der Einzelmessung nach dieser Methode beziffert sich auf 0·0001. *W. O.*

---

141. Magnetische Drehung der Schwefelsäure und Salpetersäure, ihrer wässerigen Lösungen und der Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat von W. H. Perkin (Journ. Ch. Soc. 1893, 57—75). In Veranlassung der Äusserungen des Ref. über die Frage (Journ. Chem. Soc. 1889, 724 und Lehrb. I, 803) hat der Verf. zu weiteren Verdünnungen vorzudringen gesucht und folgendes gefunden:

	Mol-Drehung
$H^2SO^4 + 0{\cdot}004\ H^2O$	2·304
„ 0·192 „	2·287
„ 0·368 „	2·258
„ 1·010 „	2·194
„ 2·016 „	2·114
„ 3·007 „	2·064
„ 3·953 „	2·038
„ 6·038 „	1·983 bis 2·011
„ 10·04 „	1·952
„ 13·99 „	1·916 bis 1·938
„ 33·39 „	1·902
„ 43·35 „	1·926
„ 53·87 „	1·921
$Na^2SO^4 + 22\ H^2O$ bis $57{\cdot}5\ H^2O$	gab 2·953 bis 2·869
Salpetersäure gab $HNO^3 + 0{\cdot}019\ H^2O$	1·207
„ 2·701 „	0·977
„ 7·311 „	0·852
„ 9·555 „	0·805
„ 12·030 „	0·753
$LiNO^3 + 3\ H^2O$ bis $17{\cdot}3\ H^2O$	gab 1·124 bis 0·934.

Um nun aus diesem Material einen Vergleich mit den Folgerungen zu gewinnen, die der Ref. bezüglich der Frage aus der Dissociationstheorie gezogen hat, berechnet der Verf. aus der Leitfähigkeit den Betrag der Dissociation der Säuren und findet keine Übereinstimmung zwischen der entsprechenden Kurve und der der magnetischen Drehung, woraus er denn schliesst, dass jene Folgerungen falsch seien. Dass die Berechnung der Dissociation aus der elektrischen Leitfähigkeit bei Lösungen, deren verdünnteste bei Schwefelsäure annähernd normal, bei Salpetersäure etwa vierfach normal ist, vollkommen unzulässig ist, brauchte jemandem, der auch nur die primitivsten Kenntnisse von dem besitzt, was in diesem Gebiete von den Vertretern der Dissociationstheorie behauptet worden ist, nicht erst gesagt zu werden; es ist schade, dass ein mit Recht so hochgeachteter und als sorgfältig geschätzter Forscher sich diese Blösse giebt. Vermutlich hat er seine Anschauungen über den fraglichen Gegenstand aus zweiter Hand erlangt (vergl. a. a. O. Seite 70), woraus sich ihre ungenügende Beschaffenheit allerdings erklären würde. Alles, was man in der Sache aus den überaus mühevollen Untersuchungen des Verf. schliessen kann, ist, dass die Methoden der Messung der magnetischen Drehung zur Zeit noch weit von der Genauigkeit entfernt sind, die erforderlich wäre, um in das Gebiet einzudringen, in welchem ein numerischer Vergleich mit den Schlüssen aus der Dissociationstheorie möglich wäre. Die thatsächlich vorhandene qualitative Übereinstimmung, auf die der Ref. früher hingewiesen hat, wird durch die vorliegenden Messungen nur weiter bestätigt.

W. O.

---

142. Mehrbasische Ureïde und Harnsäure von C. Matignon (A. ch. ph. (6) **28**, 289—394. 1893). Die Abhandlung enthält folgende thermische Bestimmungen:

Barbitursäure (Malonylharnstoff) $C^4O^3N^2H^4$. Verbrennungswärme 3534, [3542] K. Das saure Malonat des Harnstoffs $C^3O^4H^4 . CON^2H^4$ gab 3563, [3572] K;

die Lösungswärme ist — 107·5 *K*. Die wasserfreie Barbitursäure löst sich in Kali (3 Äqu.) mit 121 *K*, die wasserhaltige ($2\,H^2O$) mit 81 *K*. Von den drei Äquivalenten Kali giebt das dritte 7 *K*, das zweite 39 *K*, wie durch Zersetzen mit Salzsäure gefunden wurde. Festes Monokaliumsalz giebt mit $2\,KOH$, Aq. — 45 *K*.

Alloxan (Mesoxalylharnstoff), $C^4O^5N^2H^4$, hat die Verbrennungswärme 2765, [2779] *K*, die Lösungswärme — 42 *K* in wasserfreiem Zustande und — 90 mit $3\,H^2O$. Bei 155° verliert Alloxan H^2O und geht in $C^4O^4N^2H^2$ über, welcher Stoff sich mit + 41 *K* löst. Mesoxalsäure hat die Verbrennungswärme 1283, [1294] *K*.

Dialursäure konnte nicht untersucht werden. Tartronsäure hat die Verbrennungswärme 1658, [1666] *K*.

Uramil (Amidomalonylharnstoff) hat die Verbrennungswärme 3790 [3800] *K*; in 3 Äquivalenten Kali löst es sich mit + 16 *K*.

Thionursäure löst sich in Wasser mit — 107 *K*. Das Diammoniumsalz hat die Verbrennungswärme 5284, [5291] *K*, bezogen auf verdünnte Schwefelsäure. Die Neutralisationswärme mit Ammoniak ist 127 *K* für das erste, 124 *K* für das zweite Äquivalent. Das Salz löst sich in überschüssiger Thionursäure mit — 142 *K*. Mit 2 Äqu. Kali ist die Neutralisationswärme 275 *K*; die Lösungswärme des Salzes (mit $1\,H^2O$) in freier Säure ist — 165 *K*. Mit Natron ist die Neutralisationswärme dieselbe, wie mit Kali. Dieselbe nimmt mit fallender Temperatur merklich zu. Die Lösungswärme des wasserfreien Neutralsalzes ist — 64 *K*. Das saure Ammoniaksalz (mit $^3/_2\,H^2O$) löst sich mit — 112 *K*.

Alloxantin hat die Verbrennungswärme 5847, [5871] *K*, die Lösungswärme — 106 *K*. Alloxan giebt bei der Reduktion zu Alloxantin mittelst saurer Zinnchlorürlösung 298 *K*.

Amalinsäure oder Tetramethylalloxantin hat die Verbrennungswärme 12406, [12419] *K*.

Hydurilsäure hat die Verbrennungswärme 6585, [6605] *K*. Die wasserfreie Substanz löst sich in 2 Äqu. Kali mit 218 *K*, weiteres Kali giebt noch 26 und 15 *K* für je ein Äqu.; damit hört dann die Wärmetönung auf. Die krystallisierte Säure (mit $2\,H^2O$) löst sich in 4 Äqu. Kali mit 209 *K*. Das Monokaliumsalz löst sich in 3 Äqu. Kali mit 78 *K*. Das Dikaliumsalz (mit $3\,H^2O$) löst sich mit — 84 *K* in Wasser, mit — 42 *K* in Äqu. Kali.

Desoxyamalinsäure hat die Molekularformel $C^{12}O^6N^4H^{14}$; sie gab die Verbrennungswärme 13218, [13226] *K*. Tetramethylhydurilsäure löst sich in 4 Äqu. Kali mit 275 *K*. Das Dikaliumsalz löst sich in Wasser mit 5 *K*, in 2 Äqu. Kali mit 4·6 *K*.

Murexid hat die Verbrennungswärme 7367, [7388] *K*.

Harnsäure hat die Verbrennungswärme 4614 [4627] *K*. Das Dikaliumsalz löst sich mit — 63 *K* bis — 67 *K* je nach der Verdünnung, in Kali mit — 60 *K*. Harnsäure löst sich in überschüssigem Kali mit + 65 *K*. Das Monokaliumsalz hat die Lösungswärme — 84 *K* in Wasser, — 46 in 1 Äqu. Kali. Das Dinatriumsalz (mit $1\,H^2O$) löst sich in Natron mit — 14 *K*, Harnsäure in 2 Äqu. Natron mit 62 *K*. Das Mononatriumsalz mit $^1/_2\,H^2O$ löst sich in überschüssigem Natron mit — 57 *K*, in Wasser mit — 88 *K*; das wasserfreie Salz in Wasser mit — 43 *K*. Das Monammoniumsalz hat die Verbrennungswärme 5300, [5312] *K*, die Lösungswärme — 48 *K*.

Pseudoharnsäure (von Baeyer) hat die Verbrennungswärme 4540, [4552] *K*. In überschüssigem Kali löst sie sich mit 147 *K*, das Monokaliumsalz (mit 1 H^2O) mit — 69 *K*.

Isoharnsäure hat die Verbrennungswärme 4594, [4606] *K*.

Theobromin hat die Verbrennungswärme 8460, [8465] *K*, Kaffeïn hat 10160, [10165] *K*. Letzteres löst sich mit — 27 *K* wasserfrei, mit — 45 *K* in krystallisiertem (mit 1 H^2O) Zustande.

Sulfhydantoïn hat die Verbrennungswärme 5030, [5024], Sulfhydantoïnsäure 4985, [4979] *K*.

Kreatin hat die Lösungswärme — 42 *K*. *W. O.*

---

143. Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks von C. Lüdecking und J. E. Stahr (Amer. Journ. of. Sc. **45**, 200—202. 1893). Die Substanz enthielt 0·3 Prozent Feuchtigkeit; sie wurde in einen Stahlcylinder eingeschlossen, auf 42° erwärmt und im Kalorimeter abgekühlt. In einer zweiten Reihe wurde bei 0° begonnen und auf Zimmertemperatur erwärmt. Der Mittelwert ist 0·8857.

H. v. Strombeck hat zwischen 63° und 30° 1·229 erhalten (**7**, 527); der grosse Unterschied verdient Beachtung. *W. O.*

---

144. Beiträge zur Spektralanalyse. I. Das Emissionsspektrum der Ammoniak-Oxygenflamme. II. Die Verwendbarkeit der Funkenspektren zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten von J. M. Eder (Wien. Akad. Denkschriften, 1893. 24 S.). Durch Aufnahmen mit einem Quarz-Spektrographen hat der Verf. die Kenntnis des Emissionsspektrums der fraglichen Flamme im Ultravioletten sehr erweitert. Es ist eine genaue Beschreibung und Abbildung des Spektrums der Abhandlung beigegeben. Methylamin und ähnliche Verbindungen geben dasselbe Spektrum, und dazu die Kohlenstoffbanden.

Für die Bestimmungen im Ultravioletten eignen sich als Bezugslinie am besten die Linien eines zwischen Elektroden aus gleichen Teilen Kadmium, Zink und Blei überspringenden elektrischen Funkens. In der Abhandlung finden sich die Eigenschaften einer Anzahl anderer Spektra beschrieben, deren Kenntnis von praktischem Interesse für den Spektrographen ist. *W. O.*

---

145. Französische Chemiker vor sechzig Jahren, gezeichnet von F. Wöhler in Briefen an Berzelius, mitgeteilt von E. Hjelt. (Finska Vet. Soc. Öfvers. **35**, 12 p. 1893). Die von Wöhler mit wohlbekannter Frische und Anschaulichkeit entworfenen Bildnisse der Pariser Chemiker seien ihres historischen Wertes wegen hier völlig wiedergegeben. Sie sind in zwei Briefen, datiert Cassel 13. Okt. 1833 und Cassel den 27. Okt. 1833 enthalten.

Cassel, 13. Okt. 1833.

Lieber Herr Professor!

— — — — — — — — — — — — — — — — — —

Unsere Reise nach Paris wird mir als eine der interessantesten in der Erinnerung bleiben. Es hätte mir allein schon die Reise gelohnt, das merkwürdige Treiben und Leben der Pariser gesehen und drei Wochen mitgelebt zu haben.

In der That wer zum ersten Male nach Paris kommt, zum ersten Male diese ungeheure Stadt, diese ungeheure Ansammlung von Menschen, dieses geräuschvolle eigentümliche Leben sieht und davon nicht lebhaft ergriffen und in gewissen Grade verwirrt wird, der muss eigentümlich organisiert sein. Aber auch in jeder anderen Beziehung haben wir Uhrsache mit unseren dortigen Aufenthalt im höchsten Grade zufrieden zu sein. Bei allen Gelehrten haben wir die ehrenvollste Aufnahme gefunden, die uns um so unerwarteter war, als wir bei dem bekannten Egoismus der Franzosen gar nicht darauf gerechnet hatten. Der Dank dafür sind wir eigentlich Ihnen schuldig, denn wir denken, dass diese Aufnahme weniger den Herrn Magnus und Wöhler als vielmehr den Schülern von Berzelius galt. — Nicht minder erfreulich für uns war die Bereitwilligkeit, mit der man uns den Eintritt in Fabriken verschaffte, von denen wir viele und sehr intressante gesehen haben.

Gay-Lussac war der erste, den wir sahen, wir trafen ihn gleich am ersten Morgen in der Münze. Ich brauche Ihnen nicht zu sagen, wie intressant mir der Augenblick war, wo ich zum ersten Male diesen ausgezeichneten Mann sah. Solche Momente haben immer etwas Traumartiges, man weiss nicht gleich, ob es Wirklichkeit oder ob es eine Täuschung der Phantasie ist. Wir bekamen sogleich von ihm eine Einladung auf sein Landgut nach Chatillon. Wir trafen daselbst auch Arago und Thenard, und nicht minder intressant als diese waren uns die liebenswürdige Madame Gay-Lussac und ihre schöne und geistreiche Tochter. Dieses Diner ist uns als eines der angenehmsten in Erinnerung geblieben. Leider haben wir Gay-Lussac nur noch einigemal in der Münze und in Institut gesehen, denn bald daher reiste er mit der ganzen Familie nach Limoges. Nur der gute Jules G. L. blieb zurrück, der jetzt bei der Silberkontrolle eine kleine Stelle bekleidet. — Auch in Institut erzeigte uns Gay-Lussac eine Ehre (entschuldigen Sie meine Eitelkeit es zu erwähnen) — als er eintrat und uns unter den Zuhörern stehen sah, nötigte er uns die Sitze der savants etrangers distingués einzunehmen und stellte uns dem Presidenten vor. Nach der Sitzung machte er uns mit den Einzelnen bekannt, mit denen wir noch nicht bekannt waren und denen wir bei unseren ersten Cour des visites nicht angetroffen hatten. Wir sahen Dulong, Bronquiart, Ampére, Chevreul, Poisson, Savart, Robiquet etc. Wäre ich 10 Jahre jünger und noch in jenem Alter der Illusionen gewesen, ich würde zu träumen geglaubt haben, hätte ich mich in der Versammlung dieser merkwürdigen Institut gewusst. Auch wie viele andere ausgezeichnete Männer waren da. Wie merkwürdig war es mir Larrey da sitzen zu sehen, diesen Gefährten der Feldzüge Bonopartes und aller Schlachten des Kaisers Napoleon. Was muss der Mann gesehen haben.

Arago. Es war mir einer der intressantesten, obgleich wir nur wenige Mal, nur bei Gay-Lussac und bei Thenard sowie in Institut ihn zu sehen Gelegenheit hatten. Er ist in der That einer der schönsten Männer, die ich gesehen habe und ist wohl von Allen der geistreichste. Aber immer noch ein wüthender Republikaner.

Thenard, Baron und Pair de France. Es wurde mir klar, dass er seinen wissenschaftlichen Namen wohl hauptsächlich den Namen Gay-Lussac verdankt, mit dem er in jener glänzenden Periode gewöhnlich zusammengedruckt zu lesen war. Auch er war sehr freundlich gegen uns, wiewohl es mir schien als ob er es weniger gegen mich gewesen wäre, vielleicht in Folge einer Erinnerung an der gewiss nicht zu billigenden Ausfall von Liebig gegen ihn (in der Annalen der

Pharm.), wovon er vielleicht wegen unseren gewöhnlich gemeinschaftlichen Arbeiten einen Theil auf meine Rechnung übertragen haben mag. Denn da Thenard mit Gay-Lussac nicht mehr auf den früheren befreundeten Fusse steht und Liebig Gay-Lussacs Schüler ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich Freunde gefunden haben, die Thenard jenen Ausfall Liebigs hinterbracht haben, vielleicht um zu verstehen zu geben, dass Gay-Lussac dabei die Hand im Spiele gehabt haben könne. — Bei Thenard übrigens uns zu Ehren ein Diner in Gesellschaft von Dumas, Chevreul, Ampére und Arago.

Doch nun ist mein Papier und auch der Sonntagmorgen zu Ende. Sie erlauben mir die Fortsetzung des Pariser-Reiseberichtes für den nächsten Brief aufzusparen, denn ich habe noch einiges von den jetzt arbeitenden Pariser-Chemikern zu berichten, womit auch einige chemische Neuigkeiten verbunden sind, die Sie vielleicht noch nicht wissen.

Von ganzen Herzen

Ihr

Wöhler.

Cassel, den 27. Okt. 1833.

Lieber Herr Professor!

Ich fahre fort von Paris zu erzählen, befürchtend freilich, dass es für Sie lauter Wiederholungen sind, da vorauszusetzen ist, das bereits Magnus alles berichtet hat.

Dulong. Das scheint mir ein wahrer alter Gelehrter von alten Schroot und Korn, der es blos aus reinem Interesse für die Wissenschaft selbst ist. Seine stete Kränklichkeit scheint auf sein ganzes Leben grossen Einfluss auszuüben; er ist wenig gesprächig und um ihn bei einem kurzen Zusammensein intressant und merkwürdig zu finden, muss man wissen, was er gethan hat. Er war sehr aufmerksam gegen uns; noch den letzten Tag unseres Aufenthaltes in Paris waren wir zu einem Diner bei ihm eingeladen, wo ich unter anderen auch Esslinger und Lassaigne sah. Beide sind noch junge Leute. Von letzterem weiss ich gar nichts zu sagen, von ersterem nur, dass ich mich etwas mit ihm unterhalten habe, dass er ein nervöser, überreitzter, aber nicht phtisischer Mensch ist, der jetzt nach Italien gereist ist.

Ampère. Ein Original, wie es wohl wenige mehr giebt. Ein ziemlich grosser alter Mann, vom Alter etwas gebückt, mit dicker hängender Unterlippe, ziehmlich zahnlos, mit hervorstehenden, stierblickenden Augen, ein Perücke, die hier und da den Kahlkopf durchblicken lässt, gekleidet in schwarzen Frack, der sehr alt und abgeschabt ist, und die Wäsche stets braun von Schnupftabak, den er in zwei Dosen mit sich führt. Dessen ungeachtet war mir dieser Mann einer der merkwürdigsten und respektablesten. Die Neckereien und Witzen, die er von den anderen alten, namentlich von Arago und Thenard zu erdulden hat, entgegnet er mit einer grossen Gutmüthigkeit und nicht selten mit komischen Witz. Nichts verdriesst ihn, und er bleibt stets in demselben guten Humor. Er ist ohne Zweifel einer der tiefsten speculativen Köpfe und scheint eine ungeheure allgemeine Gelehrsamkeit zu besitzen. Er ist selbst in den neuesten chemischen Entdeckungen ganz in Detail zu Haus.

Chevreul. Gewiss ein vortrefflicher und sehr kenntnissreicher Mann. Aber seine Unterhaltung ist wie sein Buch sur le corps gras so detailliert, so methodisch,

so langweilig, das er uns einmal als er uns die Gobelins zeigte fast zum Verzweiflung brachte.

Robiquet. Ein sehr gescheidter und gebildeter Mann, der mir sehr wohl gefallen hat. Er zeigte uns seine Fabrik und gab sich die Mühe uns auch in die in der Nähe befintlichen Schwefelsäurefabrik und die Fabrik von künstlichen hydraulischen Kalk einzuführen.

Bussy. Wir sahen ihn in der Ecole de Pharmacie. Er scheint etwas bequemer Natur zu sein. Durch Destillation von Fett mit caust. Kalk hat er eine von der Talg- und Margarinsäure verschiedene fette Säure erhalten. Wir sahen auch da einen Jungen Menschen Namens C . . . ., ein lächerliches Muster von französischer Arroganz und Wissenschafts-Windbeuteley. Er ist ein geborner Gasconier und seine Arbeiten werden auch ziemlich allgemein als Gasconnaden betrachtet. — — — — — — — — — — — — — — — — —

Boussingault. Ein grosser, starker junger Mann, mit der Anlage zum Dickwerden — bleibt jetzt in Paris. Hat mir recht wohl gefallen. Er bezeigte grosses Verlangen, eine Zeit lang, in Ihrem Laboratorium zubringen zu können, scheint aber jetzt in Paris zu bleiben.

Dumas. Er war mir eine der intressantesten und dass er der fleissigste und geistvollste der jüngeren französischen Chemikern ist, kann Niemand bestreiten. Er war mir so intressant wie mir Mitscherlich sein würde, wenn ich ihn zum ersten Male kennen lernen wurde. Er kam mir vor wie in einem Roman einer der intressanten, klugen Jesuiten-charactère, die durch ihren Geist und ihre Klugheit die guten und rechtlichen Charactére so sehr verdunkeln. Damit will ich aber keineswegs gesagt haben, dass ich ihn für einen Jesuiten in schlechten Sinn des Wortes halte; um einen solchen ungewöhnlichen Kopf richtig zu erkennen und zu beurtheilen, dazu gehört einen viel längeren Umgang als wir bei Dumas Gelegenheit hatten und vorläufig möchte ich mich noch immer mehr zu der Meinung neigen, dass er mit seinen guten Kopf von Natur aus ein gutes Herz verbindet — — — — — — Man muss das Treiben der Pariser-Gelehrten kennen gelernt haben um seine Sucht Effect zu machen, einigermaassen zu entschuldigen, denn am Ende streben sie alle mehr oder weniger nach diesen Ziel, da so viel für ihre Stellung und Existenz davon abhängt. Darum legen sie auch auf das öffentlich ausgesprochene Urtheil fremder Gelehrten ein so grosses Gewicht, wie ich . . . ., niemals erwartet hätte, und wie ich nicht zu bemerken brauche, ist nahmentlich ihr Urtheil, ihr Ausspruch von der grössten Wichtigkeit und von der grössten Einfluss.

Dumas ist ein kleiner magerer Kerl. In seinem Blick und seiner ganzen Haltung zeigt er eine grosse Ruhe, auch so im Gespräche. Sie ist aber gewiss künstlich angeeignet und er scheint sich sehr in Gewalt zu haben. Er war überaus artig und freundlich gegen uns — — —. Er gab sich sogar die Mühe uns seine Gas-Wägungs-Methode durch einen Versuch zu zeigen . . . . .

„Pelouze. Ein sehr junger, ganz vortrefflicher Mensch, der, wenn er so fortfärt, gewiss in der chemischen Welt bald eine bedeutende Rolle spielen wird. Er besitzt dabei eine gehörige Portion von gutmüthiger Schlauheit, um auf dem schwierigen Wege zum Institut eine gute Carriere zu machen. Unter allen sind wir am meisten mit ihm zusammengewesen und bekant geworden. Obgleich verheirathet und zwar mit einer recht hübschen jungen Frau, ist er noch sehr garconartig; und würden wir mit ihm bei Ihnen zusammengewesen sein, so würden

Sie ihn unter den vertraulichen Ausdruck „mina grossar" mitbegriffen haben. Er ist unermüdlich von Arbeiten, überhaupt ein Mensch von grosser Energie, nur etwas zu sanguinisch und zu ultra-republikanisch. Sein Laboratorium ist neben dem von Dumas; sie scheinen sich sehr gut zu vertragen. Pelouze ist jetzt mit einer Arbeit über die Gallussäure beschäftigt, die das wichtige Resultat gegeben hat, dass sie aus dem Gerbstoff entsteht in der Art, dass der in Wasser aufgelöste Gerbstoff Sauerstoff aus der Luft absorbirt, dafür ein gleiches Volumen Kohlensäure entwickelt und sich dadurch in Gallussäure verwandelt. In den Galläpfeln ist nicht Gallussäure sondern Gerbstoff enthalten, der sich besonders bei der Scheelischen Methode erst später in Gallussäure verwandelt. Die destillirte Gallussäure enthält ein Atom Kohlensäure weniger als die gewöhnliche und diese Kohlensäure bildet sich bei der Destillation.

Über seine Arbeit über Milchsäure führe ich nichts an, da sie dieselbe ohne Zweifel schon kennen.

— — — — — — — — — — —

Ihr

Wöhler.

---

146. Eine Revision des Atomgewichtes des Baryums. I. Analyse des Baryumbromids. Von Th. W. Richards (Proc. Amer. Akad. **28**, 1—30. 1893). Nachdem ermittelt worden war, dass bei Gegenwart von Chlorbaryum noch 0·01 bis 0·02 Milligramm Calcium oder Strontium durch Fällung mit Alkohol in den Mutterlaugen spektroskopisch entdeckt werden kann, wurde Brombaryum nach fünf verschiedenen Methoden dargestellt und bis zu spektroskopischer Reinheit umkrystallisiert. Brombaryum an Stelle von Chlorbaryum wurde wegen der viel grösseren Schärfe der Silbertitration gewählt. Das Salz ist nicht zerfliesslich und lässt sich sehr gut trocknen; die Spuren basischen Salzes, welche sich bis gegen Rotglut bilden, betrugen auf 5 g Substanz weniger als ein Milligramm; sie wurden alkalimetrisch bestimmt und in Rechnung gebracht.

Die Methode der Analyse war die Ermittelung des Verhältnisses zwischen Baryumbromid und Silber. Die benutzten Mengen des ersteren schwankten zwischen 1·6 und 4·3 g, das Ergebnis der angestellten 17 Versuche ist, dass auf 100 g Silber 137·745 Brombaryum kommen; die letzten sieben Versuche geben 137·749. Für $Ag = 107{\cdot}93$ folgt $Ba = 137{\cdot}43$. Die Zahl ist nicht unbeträchtlich höher, als die bisher angenommene 137·0 bis 137·1; vermutlich enthielt das Chlorbaryum der älteren Bestimmungen noch Calcium und Strontium. Der Verf. beabsichtigt seine Arbeit fortzusetzen. *W. O.*

---

147. Über die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen von St. J. Thugutt (Ber. 1893, 583 — 589). Zur Erklärung der fraglichen Abweichungen zieht der Verf. das mögliche Vorhandensein der Hydrolyse in Betracht. Da seine Betrachtungen zu keinen berechenbaren Ergebnissen führen, auch von Irrtümern nicht frei sind (so ist z. B. von Ostwald und Nernst keineswegs, wie sich S. 586 angegeben findet, behauptet worden, dass zur Trennung der Molekeln in die Ionen keine Arbeit erforderlich ist), so genügt an dieser Stelle ein Hinweis auf die Abhandlung. *W. O.*

---

148. Über die Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen von W. Lapraik (Journ. für pr. Ch. **47**, 305—342. 1893.) Es wurden zunächst verschiedene Salze der Chromoxalsäure untersucht und ihre Spektra identisch gefunden (vgl. diese Zeitschr. **9**, 597). Weitere komplexe Oxalate gaben keine charakteristischen Absorptionserscheinungen. Malonsäure scheint ähnliche komplexe Salze mit Chromoxyd zu bilden, welche ein besonderes Absorptionsspektrum zeigen. Bernsteinsäure gab keine komplexen Verbindungen. Ferner wurde Chromoxyd in verschiedenen Fettsäuren gelöst. Es ergaben sich dabei z. T. identische, stets sehr ähnliche Spektra, welche bei den höheren Gliedern etwas nach den längeren Wellen verschoben zu sein schienen. Gleiches wurde mit einigen substituierten Fettsäuren beobachtet. Die alkalischen Chromoxydlösungen zeigen gleiche Spektra.

Schliesslich gelangten Salze der Chromammoniumbasen zu Untersuchungen. Die Verbindungen mit $5\,NH^3$ (Rhodo-, Xantho- und Chloropurpureochlorid) zeigten mehr Übereinstimmung miteinander, als mit dem Luteosalz, welches $6\,NH$ enthält.

Die Arbeit ist vom Dezember 1891 datiert, woraus erklärlich ist, dass auf die Untersuchungen des Ref., durch welche für die Absorptionsspektrometrie der gelösten Salze und somit auch für die beschriebenen Erscheinungen der Schlüssel gegeben worden ist, nicht Bezug genommen wurde. Dadurch ist sie allerdings gegenwärtig in bereits veraltetem Zustande an die Öffentlichkeit gekommen.

W. O.

---

149. Über das Gesetz der isothermen Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten und Gase. Die Definition der korrespondierenden Zustände von M. Brillouin (Journ. de Phys. **2**, (3) 113—118. 1893). Schreibt man im Sinne der Zustandsgleichung von van der Waals

$$p = \frac{A\,(v^2 + Bv + C)}{v^3 + av^2 + bv + c}$$

und entwickelt die Partialbrüche, so erhält man die Formen:

$$p = \frac{\mathfrak{A}}{v - \alpha} + \frac{\mathfrak{B}}{v - \beta} + \frac{\mathfrak{C}}{v - \gamma}$$

$$p = \frac{\mathfrak{A}}{v - \alpha} + \frac{\mathfrak{D}\,(v - \varepsilon)}{v^2 + 2\,\lambda v + \mu}$$

je nachdem alle drei Wurzeln reell und verschieden sind, oder zwei imaginär oder gleich sind. Der Formel von van der Waals entspricht die Annahme $\lambda = 0$, $\mu = 0$, $\mathfrak{D} = 0$, $\mathfrak{D}\,\varepsilon =$ endlich, der von Clausius und Sarreau $\mathfrak{D} = 0$, $\mathfrak{D}\,\varepsilon =$ endlich, $\lambda > 0$, $\mu = \lambda^2$; das einfache Gasgesetz giebt $\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C} = RT$ oder $\mathfrak{A} + \mathfrak{D} = RT$.

Der Verf. untersucht einige algebraische Folgerungen aus dem gegebenen Ansatz. Ferner beschäftigt er sich mit der Frage, inwiefern es möglich sein würde, trotz der vorhandenen experimentellen Abweichungen das Theorem der korrespondierenden Zustände aufrecht zu halten. Er gelangt zu der Annahme, dass zwei oder mehrere Systeme kritischer Werte für einen und denselben Stoff angenommen werden müssen. Dem Ref. scheinen die bisherigen Untersuchungen weit eher auf eine Veränderlichkeit der Konstanten R (also in der üblichen Sprache auf eine Veränderlichkeit des Molekulargewichts) hinzudeuten. *W. O.*

---

150. Über die kritische Dichte und den Satz von den korrespondierenden Zuständen. Von E. Matthias (Ann. Fac. de Toulouse **5**, F. 1—24 und ib. M. 1—34. 1893). Eine erweiterte Darstellung der früher (**11**, 429) referierten Arbeit. *W. O.*

---

151. Über das Gesetz von Gladstone und Dale als optische Sonde von W. J. Sollas (Proc. Roy. Dublin Soc. **8**, I, No. 13. 157—166. 1893). Das Gesetz von Gladstone und Dale verbindet bekanntlich Brechungskoëffizienten, Dichten und Refraktionskonstanten, so dass, wenn zwei von ihnen bekannt sind, die dritte Grösse berechnet werden kann. Bei mehraxigen Krystallen sind die Brechungskoëffizienten nach verschiedenen Richtungen verschieden; der Verf. macht nach entsprechenden Erwägungen die Annahme, dass dies von einer Verschiedenheit der Dichte in den verschiedenen Richtungen herrühre. Diese Dichte lässt sich aus dem Brechungskoëffizienten berechnen, wenn man das Refraktionsäquivalent als gegeben annimmt. Zu diesem Zweck denkt sich der Verf. z. B. im Natriumnitrat die Atome von 6 $NaNO^3$ in rhomboëdrischer Symmetrie in einer bestimmten Weise, die er näher beschreibt, angeordnet. Indem er zufolge etwas bedenklicher Überlegungen die nach der Hauptaxe verbundenen Atome den ausserordentlichen Brechungskoëffizienten, und die in der Äquatorialebene verbundenen den ordentlichen zuschreibt, gelangt er zu der Annahme, dass die Dichte des Natriumnitrats nach der einen Richtung 2·693, nach der anderen 1·474 sei. Schliesslich dividiert er diese Dichten in die Gewichte der einen und der anderen Atome und erhält so zwei partielle Atomvolume, deren Summe er mit dem experimentell bestimmten Atomvolum des Natriumnitrats vergleicht und übereinstimmend findet.

Eine Reihe ähnlicher Rechnungen über andere Stoffe wird mitgeteilt, und der Verf. giebt an, dass eine ausführliche Abhandlung in den Trans. Roy. Dublin Soc. erscheinen wird. Diese wird hoffentlich überzeugender wirken, als der Auszug es thut. *W. O.*

---

152. Der Ätherdruck als einheitliche Naturkraft von H. Januschke (Beilage zum 20. Jahresber. der k. k. Staats-Oberrealschule in Teschen, Teschen 1893. 68 S.). Der Verf. stellt sich die Aufgabe, sämtliche Naturerscheinungen als Folgen der Annahme abzuleiten, dass ausschliesslich der Äther Träger der Energie ist, und dass diese Energie in Gestalt einer durch eine Wirbelbewegung der Ätheratome bedingten Elastizität des Äthers sich bestätigt.

Der Ref. hat zu wiederholten Malen seiner Überzeugung von der Unerspriesslichkeit der mechanistischen Hypothesen Ausdruck gegeben, so dass ein eingehender Bericht über die vorliegende Schrift, welche einen neuen Versuch zur Durchführung einer solchen darstellt, von ihm nicht erwartet werden wird. Indessen ist als von bleibendem Wert in der Darlegung hervorzuheben, dass der Verf. auf dem Wege, statt der „Kraft“ die „Energie“ als Urphänomen zu behandeln, weiter vorgedrungen ist, als zur Zeit noch durchschnittlich üblich ist. Die sorgfältig durchgeführten Betrachtungen werden künftig, im wissenschaftlichen Zeitalter der Energetik, ein wertvolles Mittel zur Beantwortung der Frage bilden, wieso und in welchem Umfange mechanische Analoga für die anderen Energieformen möglich und denkbar sind. *W. O.*

---

153. Vorschläge zu gesetzlichen Bestimmungen über elektrische Masseinheiten, entworfen durch das Kuratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Beiheft zur Ztschr. f. Instrumentenkunde 1893, S. 7—18). Wegen der allgemeinen praktischen Bedeutung der fraglichen Bestimmungen folgt nachstehend der wörtliche Abdruck der Vorschläge.

Einleitung. Bei der grossen Ausdehnung, welche die industrielle Anwendung der Elektrizität erlangt hat, und bei der Höhe der Geldsummen, welche für Lieferungen von elektrischen Strömen und elektrischen Apparaten kontraktlich ausbedungen und gezahlt werden, erscheint es notwendig die Masseinheiten gesetzlich festzustellen, welche der Beurteilung elektrischer Arbeitsleistungen zu Grunde liegen. Bisher existieren gesetzliche Feststellungen solcher Masse noch in keinem Lande, wohl aber sind Definitionen und Benennungen der Masseinheiten auf dem 1881 in Paris abgehaltenen internationalen Elektrikerkongress sowie auf der 1884 ebendahin berufenen Versammlung von Delegierten vieler Staaten vereinbart worden; man einigte sich weiter dahin, dass die französische Regierung ersucht werde, die Beschlüsse dieser Versammlung den Regierungen der vertretenen Staaten amtlich mitzuteilen und ihre internationale Annahme zu empfehlen. Obschon diese Vereinbarungen noch nirgends, nicht einmal in Frankreich, gesetzliche Anerkennung erlangt haben, so fanden sie doch in der wissenschaftlichen Terminologie und im industriellen Verkehr bereits ausgedehnte Anwendung.

Andererseits ist neuerdings für Grossbritannien ein hierher gehöriger Gesetzentwurf von dem Board of Trade ausgearbeitet worden, der voraussichtlich demnächst dem Parlament zur Genehmigung vorgelegt werden wird. Derselbe hält, abgesehen von kleinen Unterschieden in einzelnen Bestimmungen, die Anträge des Pariser Kongresses von 1884 im wesentlichen fest und giebt die für ihre praktische Anwendung noch erforderlichen Ausführungsbestimmungen. Da auch in Deutschland die gesetzliche Regelung dieser Angelegenheit als ein dringendes Bedürfnis erscheint, so wurden die wissenschaftlichen Unterlagen zu einem Gesetzentwurf über elektrische Masse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt aufgestellt und von dem Kuratorium derselben während der Sitzungsperioden im März und Dezember 1892 eingehend beraten. Die Festsetzungen, zu welchen man hierbei gelangte, sind weiter unten in der Fassung abgedruckt, wie sie aus den Beratungen des Kuratoriums hervorgegangen sind; auch die Begründung dieser Vorschläge ist im wesentlichen beibehalten und nur durch einige Zusätze, die sich auf das Verhältnis zu dem englischen Entwurf beziehen, vermehrt worden.

Mit dem erwähnten englischen Gesetzentwurf, der damals eben bekannt geworden war, stimmen diese Festsetzungen zwar der Hauptsache nach überein, in einigen nicht unwichtigen Punkten jedoch gelangte man zu abweichenden Vorschlägen. Da aber eine internationale Regelung der ganzen Angelegenheit im höchsten Grade wünschenswert erscheint, so fanden auf Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im August 1892 in Edinburg gelegentlich der Versammlung der British Association for the advancement of science Verhandlungen in der Absicht statt, diese Differenzen zu beseitigen. Von deutscher Seite nahmen an diesen Beratungen Teil der Präsident der Reichsanstalt Herr Dr. von Helmholtz, sowie die Assistenten Dr. Lindeck und Dr. Kahle, von englischer Seite das Elektrical Standards Committee der British Association, welchem die namhaftesten englischen Physiker und zwar fast ausschliesslich dieselben angehören, die auch die Sachverständigenkommission der englischen Regierung in der vorliegenden An-

gelegenheit bilden; ferner waren als Vertreter des Board of Trade Major Cardew, sowie von französischer Seite Dr. Guillaume, Mitglied des Bureau International des Poids et Mesures, und von amerikanischer Professor Carhart (Universität Ann Arbor, Michigan) bei den Verhandlungen anwesend.

Die deutschen Vorschläge zur Beseitigung der Differenzpunkte, von welchen später noch die Rede sein wird, wurden nach eingehender Berathung durchgängig angenommen und fanden namentlich auch die Zustimmung des französischen Teilnehmers Herrn Dr. Guillaume. Auf Grund dieser Verhandlungen dürfte es nicht schwer sein, eine internationale Einigung zwischen den wichtigsten Kulturstaaten auf diesem Gebiete herbeizuführen. Nach kürzlich hierher gelangten Mitteilungen wird die englische Regierung es sich voraussichtlich angelegen sein lassen, die einleitenden Schritte hierzu zu unternehmen.

Die grundlegenden Definitionen der Pariser Kongresse von 1881 und 1884, welche, wie schon hervorgehoben wurde, auch in den neueren Entwürfen unverändert beibehalten sind, haben ihre letzte Begründung in dem von Gauss vorgeschlagenen System absoluter magnetischer Massbestimmungen, welches sein Göttinger Kollege Wilhelm Weber dann auf das sogenannte elektromagnetische Mass elektrischer Ströme übertragen hat. In diesem elektromagnetischen Masssystem werden die Bewegungswirkungen zwischen Strömen und Magneten zur Definition des elektrischen Widerstandes, der Stromstärke und der elektromotorischen Kraft bezw. der elektrischen Spannungs- oder Potentialdifferenz verwertet. Gaus und Weber legten als Einheiten des absoluten Masses das Millimeter, das Milligramm und die Sekunde zu Grunde; später wurden das Centimeter und das Gramm bevorzugt. Da aber bei Anwendung dieser Masse die gewöhnlich vorkommenden Beträge der Widerstände und Spannungen sich durch Zahlen darstellen, die bald vor, bald hinter dem Komma eine schwer übersehbare Anzahl von Ziffern oder Nullen enthalten, so wählte man auf den Pariser Kongressen nach dem Vorgang der British Association für die Länge und Masse andere Einheiten des metrischen Systems. Man nahm nämlich:

1) als Längeneinheit 10^9 cm (annähernd gleich der Länge des Erdmeridianquadranten);
2) als Masseneinheit 10^{-11} g;
3) als Zeiteinheit, wie Gauss, die Sekunde.

Die nach diesen Einheiten definierten elektromagnetischen Masse des galvanischen Widerstandes, der Stromstärke und der elektromotorischen Kraft nannte man das Ohm, das Amper (an deutsche Schreibweise angepasst) und das Volt.

In der That ist ein solches auf die mechanischen Leistungen des Stromes gegründetes Masssystem für die wissenschaftlichen und technischen Berechnungen der elektrischen Arbeitsleistungen von anerkennungswerter Bequemlichkeit. Zumal da die betreffenden Namen schnell und allgemein angenommen worden sind, und ihre Werte mit den früher gebräuchlichen Einheiten (dem Daniell-Element und der Siemens-Einheit) ungefähr übereinstimmen, erscheint ihre Beibehaltung auch für Deutschland durchaus zweckmässig.

Dagegen macht die praktische Herstellung dieser Masseinheiten, wenn man sie nach ihrer theoretischen Definition ausführen wollte, Schwierigkeiten. Eine absolute Messung physikalischer Grössen kann natürlich niemals mit einer grösseren Genauigkeit erfolgen, als derjenigen, welche bei der Herstellung der Masseinheit für die betreffende Grösse erreicht worden ist; man wird daher die grösste

Sicherheit und Übereinstimmung der Messungen verschiedener Beobachter nur dann erzielen können, wenn man zur Herstellung der Masseinheiten diejenigen Methoden braucht, welche die genaueste Übereinstimmung ermöglichen. Diesen Gründen, welche besonders die deutschen Delegierten in den Pariser Beratungen des Jahres 1881 hervorgehoben hatten, wurde 1884 von dem amtlichen Kongress auch teilweise nachgegeben. Man beschloss deshalb das als Norm vorzuschlagende legale Ohm durch sein Verhältnis zu der viel genauer bestimmbaren Siemens'schen Quecksilbereinheit (dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 100 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei der Temperatur von 0 Grad) zu definieren und gleich 1·06 Siemens-Einheit zu setzen. Das genannte Verhältnis schien nach den damals vorliegenden Versuchen der theoretischen Definition des Ohm am nächsten zu kommen und für technische Messungen vorläufig auszureichen. Obgleich die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen erprobter Experimentatoren damals noch bis zu $^1/_2$ % im Mehr oder Minder von dem Mittelwerte 1·06 abwichen, glaubte man doch für die Bedürfnisse der Elektrotechnik mit dem genannten Mittelwerte sich beruhigen zu können und nahm diesen definitiv für die gesuchte Masseinheit an. Seit jener Zeit sind nun die Methoden für diese Bestimmungen sehr verbessert worden, und es ist damit auch das Bedürfnis genauerer Messungen in der Elektrotechnik gestiegen; wir dürfen jetzt annehmen, dass dem theoretischen Ohm mit grosser Annäherung der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt entspricht, deren Länge 106·3 cm beträgt. In dem Gesetzentwurf des Board of Trade wird dementsprechend diese Zahl 106·3 zu Grunde gelegt. Auf diesen Punkt wird noch näher eingegangen werden.

Die Stärke eines elektrischen Stromes lässt sich mit grosser Genauigkeit durch die Menge des von dem Strom in einer bestimmten Zeit elektrolytisch niedergeschlagenen Silbers bestimmen. Diese beträgt für 1 Amper in der Sekunde nach F. und W. Kohlrausch 1·11826 mg, nach Lord Rayleigh 1·11794 mg; vom Board of Trade wurde 1·118 mg angenommen. Dieser Wert kann mindestens bis auf 0·001 mg als sicher gelten.

Die beiden Festsetzungen über das Ohm und das Amper würden genügen, um auch das Volt nach dem Ohmschen Gesetz festzustellen. Die elektrolytische Messung der Stromstärke durch den Silberniederschlag kann jedoch nur bei Strömen geschehen, die längere Zeit konstant bleiben; sehr viel häufiger bietet sich aber die Aufgabe dar, kurz dauernde, konstante oder langsam veränderliche Ströme zu messen. Da überdies die Genauigkeit der bisher konstruierten technischen Strom- und Spannungsmesser noch mancherlei zu wünschen übrig lässt, so scheint es rätlich, in einem Gesetzentwurf auch die Messung der Stromstärken durch konstante Normalelemente zu berücksichtigen, weil diese für Elektriker sehr viel leichter ausführbare Methode in den meisten Fällen eine genügende Genauigkeit bietet.

In dem unten abgedruckten Entwurf sind die erwähnten theoretischen Definitionen der Grundeinheiten für die elektrischen Massbestimmungen weggelassen worden, weil man davon ausging, dass sie nur in die Begründung der Wahl der Masseinheiten gehören. Man hat sich damit begnügt, das Ohm, das Amper und das Volt als Einheiten der vorzugsweise in Betracht kommenden elektrischen Massgrössen anzuerkennen. Ebenso wie die Mass- und Gewichtsordnung die ursprüngliche Herleitung des Meter als zehnmillionsten Theils des Erdquadranten mit Recht nicht berücksichtigt, sich vielmehr darauf beschränkt hat, das Meter als Länge

eines bestimmten Stabes zu erklären, sind hier strenge Definitionen nur für die praktische Herstellung der elektrischen Einheiten aufgenommen.

In den Verträgen über elektrische Anlagen finden sich neben den vorerwähnten drei Grundeinheiten häufig noch andere elektrische Massbezeichnungen, und es erscheint nötig, soweit dieselben allgemeiner gebräuchlich sind, auch ihre Bedeutung gesetzlich festzustellen. Vor allem gilt dies für die Arbeitsleistung eines elektrischen Stromes, weil häufig gerade diese den Preisansätzen in Verträgen zu Grunde liegt. Auch die Festlegung kurzer Bezeichnungen für die Elektrizitätsmenge und die elektrische Kapazität ist wichtig, weil sie im Verkehr Verwendung finden.

Endlich könnte noch in Frage kommen, ob nicht auch eine Grundlage für Angaben der Leuchtkraft elektrischer Lichter im Gesetz vorgesehen werden müsste. Der Pariser Kongress vom Jahre 1884 hat allerdings den Vorschlag des französischen Physikers Violle auf Einführung einer Lichteinheit angenommen; auch hat im Jahre 1889 eine ebenfalls in Paris abgehaltene (nicht amtliche) Versammlung von Elektrikern nicht nur diese Viollesche Einheit gut geheissen, sondern auch den zwanzigsten Teil derselben unter dem Namen bougie décimale als praktische Einheit empfohlen. Gegen den Violleschen Vorschlag sind aber schon früher mehrfache Bedenken laut geworden, deren Berechtigung Versuche der Reichsanstalt bestätigt haben; da zudem die bisherigen Veröffentlichungen Violles keinen genügenden Anhalt dafür geben, welche Genauigkeit er bei seinen eigenen Arbeiten erreicht hat, so erscheint es fraglich, ob man auf dem von Violle vorgeschlagenen Wege zu einer brauchbaren Lichteinheit gelangen wird.

Übrigens dürfte der Mangel einer gesetzlichen Festsetzung der Lichteinheit in der Elektrotechnik vorläufig noch nicht sehr schwer empfunden werden, weil es zur Zeit in der Regel nicht üblich ist, Licht als solches zu verkaufen. Bei elektrischen Lichtern erfolgt die Bezahlung des gelieferten Lichtes meist nicht nach der Leuchtkraft, sondern nach der elektrischen Arbeitsleistung, ebenso wie Preisansätze für Gaslicht ausschliesslich nach der Menge des verbrauchten Gases bemessen werden.

Der aus den Beratungen des Kuratoriums der Reichsanstalt hervorgegangene Entwurf hat den folgenden Wortlaut:

Entwurf für gesetzliche Bestimmungen über die elektrischen Masseinheiten.

§ 1. Die Einheit des elektrischen Widerstandes ist das Ohm.

Die Einheit der elektrischen Stromstärke ist das Amper.

Die Einheit der elektromotorischen Kraft und der elektrischen Spannungs- oder Potentialdifferenz ist das Volt.

Diese Einheiten stehen in solchem Verhältnis zu einander, dass der Unterschied der elektrischen Spannungen an den Enden eines Leiters von 1 Ohm Widerstand, durch welchen ein unveränderlicher Strom von 1 Amper Stärke fliesst und in welchem stromerregende Kräfte nicht wirken, 1 Volt beträgt.

§ 2. Als Ohm gilt der elektrische Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem Querschnitt 106·3 cm und deren Masse 14·452 g beträgt, was einem Quadratmillimeter Querschnitt der Säule gleich geachtet werden darf.

§ 3. Als Urnormal des Widerstandes gilt der Widerstand der Quecksilberfüllung einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgewählten und aufzubewahrenden Glasröhre, dessen Wert in Ohm nach der Festsetzung von § 2 durch Kalibrierung und Längenmessung der Röhre sowie Auswägung ihrer Quecksilberfüllung ermittelt ist und von Zeit zu Zeit in gleicher Weise kontrolliert wird.

Um die Auffindung etwaiger Veränderungen des Urnormals zu erleichtern und bei Beschädigung oder Verlust desselben einen sofortigen Ersatz zu ermöglichen, hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt eine beschränkte Anzahl von passenden Glasröhren auszuwählen, den Widerstand ihrer Quecksilberfüllungen durch Vergleichung mit dem Urnormal zu ermitteln und die Aufbewahrung der einzelnen Röhren an räumlich getrennten Orten zu sichern.

Als Hauptnormale für die amtliche Beglaubigung (§ 11) der in den Verkehr gelangenden Widerstände sind solche aus geeigneten Metallverbindungen zu verwenden, deren Widerstandswert in Ohm durch Anschluss an das Urnormal ermittelt und durch alljährlich wenigstens einmal zu wiederholende Vergleichungen mit demselben sicher gestellt wird.

§ 4. Ein unveränderlicher Strom hat die Stärke von 1 Amper, wenn der Strom bei dem Durchgang durch eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber unter Einhaltung der für die Abscheidung günstigsten Bedingungen 0·001118 g Silber in einer Sekunde mittlerer Sonnenzeit niederschlägt.

§ 5. Um die Ermittelung der Stromstärken und Spannungsdifferenzen auch unter Zuhilfezunahme galvanischer Normalelemente zu ermöglichen, hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt die elektromotorische Kraft solcher Elemente unter Zugrundelegung der Festsetzungen von § 2 und § 4 in Volt zu ermitteln und für die Ausgabe amtlich beglaubigter Normalelemente Sorge zu tragen.

§ 6. Als Stärke eines Wechselstromes gilt die Quadratwurzel aus dem zeitlichen Mittelwert der Quadrate der momentanen Stromstärken.

Als elektromotorische Kraft bezw. Spannungsdifferenz eines Wechselstromes gilt die Quadratwurzel aus dem zeitlichen Mittelwert der Quadrate der momentanen elektromotorischen Kräfte bezw. Spannungsdifferenzen.

§ 7. Die in der Sekunde geleistete Arbeit eines elektrischen Stromes von 1 Amper Stärke in einem Leiter, an dessen Enden ein Spannungsunterschied von 1 Volt besteht, heisst das Watt oder das Volt-Amper.

Als die in der Sekunde geleistete Arbeit eines Wechselstromes gilt dabei entsprechend den Festsetzungen in § 6 der zeitliche Mittelwert aus den momentanen Arbeitsleistungen.

§ 8. Die Elektrizitätsmenge, welche gleich derjenigen ist, die in einer Sekunde bei einem unveränderlichen Strom von 1 Amper Stärke durch den Querschnitt eines Leiters fliesst, heisst das Coulomb.

§ 9. Die elektrische Kapazität eines Kondensators, welcher durch die Elektrizitätsmenge von 1 Coulomb auf die Spannungsdifferenz von 1 Volt geladen wird, heisst das Farad.

§ 10. Das Millionfache einer Einheit wird durch Vorsetzen von Mega oder Meg vor den Namen derselben bezeichnet, das Tausendfache durch Vorsetzen von Kilo, der tausendste Teil durch Vorsetzen von Milli, der millionste Teil durch Vorsetzen von Mikro oder Mikr.

§ 11. Die amtliche Prüfung und Beglaubigung elektrischer Messgeräte erfolgt durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt und durch andere von dem

Bundesrat zu bestimmende Stellen. Die letzteren haben alle für die Ausführung erforderlichen Normale und Normalapparate durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zu beziehen.

Diese Behörde hat darüber zu wachen, dass im gesamten Reiche die amtliche Prüfung und Beglaubigung elektrischer Messgeräte nach übereinstimmenden Regeln gehandhabt wird. Auch hat sie die näheren Vorschriften über das Material, die Gestalt, die sonstige Beschaffenheit und die Bezeichnung der amtlich zu beglaubigenden Messgeräte, über die von denselben einzuhaltenden Fehlergrenzen sowie über die zu erhebenden Gebühren zu erlassen.

Begründung einzelner Bestimmungen.

Zu § 2. Der Pariser Kongress vom Jahre 1884 hat als legales Ohm, wie schon vorher erwähnt wurde, den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106 cm Länge bei 0° festgesetzt, während man sich in England für die Länge 106·3 cm entschieden hat. Um über die wahrscheinlichste Beziehung des theoretischen Ohm zur Siemens-Einheit möglichste Klarheit zu schaffen, hat die Reichsanstalt von den deutschen Physikern, welche sich vornehmlich mit hierher gehörigen Arbeiten beschäftigt haben, Gutachten erbeten, nämlich den Herren Professor Dr. Dorn in Halle, Professor Dr. Himstedt in Giessen, Professor Dr. F. Kohlrausch in Strassburg und Geheimer Hofrat Professor Dr. G. Wiedemann in Leipzig. Der erstgenannte Gelehrte war in dankenswerter Weise bereit, seine schon vorher begonnenen kritischen Studien der früheren Ohmbestimmungen bedeutend zu erweitern; die so entstandene ausführliche Arbeit, welche dieser Denkschrift beigegeben ist, liefert als Hauptresultat, dass die Länge von 106·28 cm der Wahrheit jedenfalls sehr nahe kommt. Die kürzeren Gutachten der drei anderen Physiker kommen im wesentlichen zu demselben Ergebnis.

Bei Aufstellung des vorstehenden Entwurfs lag also die Frage vor, ob man bei der Pariser Festsetzung bleiben, ob man etwa den aus dem Dornschen Gutachten sich ergebenden Wert von 106·28 cm wählen, oder ob man schliesslich, dem Beispiel des englischen Entwurfes folgend, sich für 106·3 cm entscheiden sollte. Für die Wahl des letzten Wertes waren die nachstehenden Erwägungen massgebend.

Es wird kein Zweifel mehr darüber sein können, dass der in Paris im Jahre 1884 angenommene Wert um etwa 0·3 % zu klein ist; für seine Beibehaltung in einem jetzt zu erlassenden Gesetze könnten also nur Zweckmässigkeitsgründe entscheiden. Rücksichten politischer Natur kommen nicht in Betracht, da die Beschlüsse der Pariser Konferenz, wie schon erwähnt wurde, noch nirgends gesetzliche Kraft erlangt haben. Wäre allerdings das legale Ohm schon in umfassender Weise in die Praxis eingeführt, so müsste man vielleicht trotzdem an den Pariser Beschlüssen festhalten; es steht aber fest, dass es in keinem Land durchgängig anerkannt ist. In Deutschland benutzt die Reichspostverwaltung noch in ausgedehntem Masse die Siemenssche Quecksilbereinheit; in England ist vorwiegend die sogenannte British Association-Einheit im Gebrauch. Die Normale für diese Einheit, welche eine Verkörperung des theoretischen Ohm sein sollten, wurden in den Jahren 1863 und 1864 von einem Komitee der British Association aus Draht von verschiedenen Legierungen edler Metalle konstruiert, sie sind aber, wie sich später herausstellte, um etwa 1·3 % zu klein ausgefallen, und einige derselben haben sich nicht als unveränderlich erwiesen. Neben dieser Einheit legt man in England auch das legale Ohm und neuerdings das in dem Entwurf des Board of

Trade vorgeschlagene Ohm (106·3 cm) bei elektrischen Widerstandsmessungen zu Grunde; ähnliche Verhältnisse herrschen in Amerika. Aber selbst in Frankreich hat sich die Festsetzung der Pariser Konferenz nicht einbürgern können, indem auch dort noch von den Technikern die British Association-Einheit häufig benutzt wird.

Dazu kommt, dass erst in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte in der Konstruktion der in der Technik fast ausschliesslich gebrauchten Drahtwiderstände gemacht worden sind. Die früher vielfach verwandten Neusilberlegierungen hatten die Eigentümlichkeit, ihren Widerstand fortdauernd zu erhöhen, so dass viele der als Kopien des legalen Ohm vor einigen Jahren ausgegebenen Normale jetzt dem durch 106·3 cm dargestellten Ohm wohl näher sein werden, als der älteren Zahl, besonders da in der Technik auch manche auf legale Ohm bezogene Widerstände im Gebrauch sind, denen Normale von etwas zu hohem Werte zu Grunde liegen, die also ungefähr um denselben Betrag falsch sind, um den es sich beim Übergang vom legalen zu dem im Entwurf vorgeschlagenen Ohm handeln würde.

Die von der Reichsanstalt in den letzten Jahren ausgegebenen Widerstände nach Vielfachen und Bruchteilen des legalen Ohm, die gegenüber den früheren Konstruktionen eine erheblich grössere zeitliche Konstanz aufweisen, werden auch nach Einführung eines neuen Ohm unter Anbringung einer rechnerischen Korrektion Verwendung finden können. Eine internationale Verbreitung kann nach den obigen Ausführungen zu gunsten der Beibehaltung des legalen Ohm nicht geltend gemacht werden. Die Verhältnisse würden, auch wenn England nicht von den Festsetzungen des Pariser Kongresses von 1884 abgegangen wäre, in Zukunft wohl kaum andere geworden sein. Es ist aber zu erwarten, dass durch Einführung eines neuen Ohm, das die Absichten des Pariser Kongresses in höherem Grade verwirklicht, als es damals nach dem Stande der Wissenschaft geschehen konnte, die jetzt bestehende Verwirrung beseitigt werden wird. In den wissenschaftlichen Kreisen Frankreichs scheint man ebenfalls dieser Ansicht zu sein, wie aus einem Artikel hervorgeht, den der französische Teilnehmer an den oben erwähnten Verhandlungen in Edinburg, Herr Dr. Guillaume, kürzlich über diesen Gegenstand veröffentlicht hat. Die Beibehaltung des legalen Ohm in einem jetzt erst zu erlassenden Gesetze wäre somit nicht zu empfehlen.

Dem Mittelwert 106·28 gegenüber ist zu bemerken, dass vertrauenswerte Bestimmungen noch zwischen 106·23 und 106·32 schwanken und dass zwei Fehlerquellen gefunden worden sind, die bei der Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurden, und es wahrscheinlich machen, dass die richtige Zahl um ein wenig höher ist, als das Mittel der bisherigen besten Untersuchungen. Die eine dieser Fehlerquellen ist schon von Dorn angezeigt worden, und bei den Untersuchungen in der Abteilung I der Reichsanstalt als thatsächlich wirksam nachgewiesen worden; es ist die durch den Strom in dem Quecksilberfaden entwickelte Wärme, welche nicht augenblicklich durch die dicke Wand der einschliessenden Glasröhre abgeleitet wird. Die zweite beruht darauf, dass an der Wand der Glasröhre eine schwer zu beseitigende Luftschicht haftet, welche bewirkt, dass der Durchmesser der leitenden Quecksilbersäule etwas kleiner ist, als der des Lumens der Röhre. Beide Fehler wirken darauf hin, dass der wahrscheinlichste Wert etwas oberhalb des Mittelwertes der Dornschen Zusammenstellung liegt, also in dem Sinne davon abweicht, wie der englische Normalwert.

Da nach den vorstehenden Ausführungen das theoretische Ohm durch den

Widerstand einer Quecksilbersäule dargestellt wird, deren Länge aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Wert 106·30 höchstens um wenige Einheiten der letzten Dezimale abweicht, und da dieser geringfügige Unterschied für die Technik voraussichtlich niemals von Bedeutung werden kann, so wurde, bei der Wichtigkeit der Übereinstimmung mit den englischen Festsetzungen, der Wert 106·3 auch in dem obigen Entwurf vorgesehen.

Die Definition des praktischen Ohm hat gegenüber den Pariser Beschlüssen des Jahres 1884 sowie den englischen Vorschlägen noch eine formelle Abänderung erfahren. Man hat das Ohm bisher als den Widerstand einer Quecksilbersäule von bestimmter Länge und bestimmtem Querschnitt definiert, während hier die Vorschrift über den Querschnitt durch eine solche über die Masse der Quecksilbersäule ersetzt ist. Bei der Herstellung von Quecksilberwiderständen nach der älteren Anweisung kommt nämlich der Umstand in Betracht, dass man nicht im stande ist, den Querschnitt der Glasröhre, welche die Quecksilbersäule erfüllt, durch Linearmessungen zu ermitteln und derselbe auch nicht genau mit dem Querschnitt des Quecksilberfadens zusammenfällt. Man ist deshalb genötigt, die Masse der Quecksilberfüllung in Gramm durch Wägung zu bestimmen und hierauf aus der gemessenen Länge der Säule, aus jenem Gewicht und aus der Dichte des Quecksilbers den Querschnitt abzuleiten. Hierbei greift man auf die dem metrischen Mass- und Gewichtssystem ursprünglich zu Grunde liegende Beziehung zwischen Längen- und Masseneinheit zurück. Diese Beziehung ist aber nur mit einer Genauigkeit von höchstens 0·01 % bekannt und die daraus folgende Unsicherheit geht in die Bestimmung des Ohm ein, so lange für dieselbe die Ermittelung des Querschnittes der Quecksilbersäule erfordert wird. Dagegen bleibt die Unsicherheit bei der im Entwurf gewählten Definition ausser Betracht, weil man dort die Masse selbst zu Grunde legt und nicht nur, wie es sonst geschieht, als Mittel zur Berechnung des Querschnittes benutzt.

Die in dem Entwurf gegebene Vorschrift bezweckt also in der That nichts anderes, als das Widerstandsmass so genau, wie es zur Zeit mit den besten Hilfsmitteln möglich ist, der ursprünglich von W. von Siemens gegebenen Definition entsprechend auf eine Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt zu beziehen.

Für die Berechnung der Masse des Quecksilbers wurde das spezifische Gewicht desselben bei 0° auf Grund der besten hierfür vorliegenden Bestimmungen zu 13·5956 angenommen.

Der schon wiederholt erwähnte Entwurf des Board of Trade hatte allerdings das Ohm zu 1·063 Siemens-Einheiten definiert, es war aber in demselben die Konstruktion von Quecksilberwiderständen nicht vorgesehen; alle in den Verkehr gebrachten Widerstände sollten in letzter Linie durch Vergleichung mit den Normalen der British Association verifiziert werden, indem man dabei das Mittel der Werte, die für den spezifischen Widerstand des Quecksilbers in British Association-Einheiten erhalten worden sind, zu Grunde legen wollte. Da aber Drahtwiderstände unter Umständen schwer kontrollierbaren zeitlichen Veränderungen unterworfen sind, so lag die Gefahr nahe, dass im Laufe längerer Zeiträume die Widerstandseinheit sich ändern könnte. Diese Gesichtspunkte wurden bei den im Eingang erwähnten Verhandlungen in Edinburg von Herrn von Helmholtz zur Sprache gebracht.

Das Electrical Standards Kommittee der British Association nahm, indem es die Richtigkeit der deutschen Vorschläge anerkannte, die folgenden Resolutionen

an, die sich inhaltlich mit den Bestimmungen der Paragraphen 2 und 3 des vorstehenden Entwurfs vollkommen decken: 1. That the resistance of a specified column of mercury be adopted as the practical unit of resistance. 2. That 14·4521 grammes of mercury in the form of a column of uniform crosssection, 106·3 cm in length at 0° C be the specified column. 3. That standards in mercury or solid metal having the same resistance as this column be made and deposited as standards of resistance for industrical purposes. 4. That such standards be periodically compared with each other and also that their values be redetermined at intervals in terms of a freshly set up column of mercury.

Auf Grund der in Edinburg stattgehabten Verhandlungen trat im November 1892 die Sachverständigen-Kommission der englischen Regierung nochmals zu Beratungen zusammen. Die in dem ersten englischen Entwurfe enthaltenen Bestimmungen, die sich auf die Festlegung der Widerstandseinheit beziehen, wurden im Sinne der vorstehenden Resolutionen abgeändert, so dass nun nicht mehr die British Association-Einheit, sondern der Widerstand einer bestimmten Quecksilbersäule die wirkliche Grundlage aller Widerstandsmessungen bildet. In dieser Fassung wird der englische Entwurf ohne Zweifel schon in der nächsten Zeit gesetzliche Kraft erlangen; damit wäre dann der Sache nach zwischen dem englischen und dem oben mitgeteilten deutschen Entwurf Übereinstimmung erzielt.

Zu § 3. Die Einheiten der Länge und der Masse sind bekanntlich durch den Abstand der Endstriche auf einem Platiniridiumstab bezw. die Masse eines Platiniridiumcylinders gegeben, so dass diese Platinstücke die Definition der Einheit gleichzeitig verkörpern. Bei dem Widerstand muss man auf eine Verkörperung der Einheit überhaupt verzichten, weil die Herstellung einer Quecksilbersäule von genau vorgeschriebenen Abmessungen mit hinreichender Sicherheit nicht ausführbar ist. Man muss sich darauf beschränken, eine Glasröhre auszusuchen, deren Quecksilberfüllung einen elektrischen Widerstand von ungefähr 1 Ohm hat, und muss den genauen Wert dieses Widerstandes in Ohm durch das in § 3 vorgeschriebene Verfahren sorgfältig ermitteln. Dieser Widerstand gilt dann insofern als Urnormal, als die seinem ziffernmässigen Werte zu Grunde liegende Einheit als Ohm im Sinne dieses Gesetzes angesehen wird. Da jedoch bei allen Glasröhren geringe Veränderungen des Volumens im Laufe der Jahre nicht ausgeschlossen sind, auch wenn die Röhren aus den besten Glassorten gezogen und mit allen Vorsichtsmassregeln gekühlt wurden, so bedarf es einer fortgesetzten Beobachtung dieses Urnormals des Widerstandes. Seine Kontrollierung wird sich aber in der Regel ohne Widerholung der sehr umfangreichen Arbeiten für Kalibrierung durch Längenmessung und Auswägung bewirken lassen. Die Kontrolle wird erleichtert, wenn man eine Anzahl von Röhren vorrätig hat, die aus Glas verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Alters gefertigt und mit gleicher Sorgfalt wie das Urnormal ausgemessen sind. Diese Röhren ermöglichen zugleich bei etwaiger Beschädigung des Urnormals, wie sie bei dem zerbrechlichen Material, an das dieses gebunden ist, immerhin vorkommen können, dasselbe sofort zu ersetzen, ohne dass die zu Grunde liegende Einheit eine Änderung erfährt; ihre Aufbewahrung an räumlich getrennten Orten wird den Ersatz des Urnormals auch bei Verlust desselben durch Naturereignisse, Feuersbrunst und dergleichen sichern.

Im Hinblick auf die Zerbrechlichkeit der Glasröhren sollen als Normale für Beglaubigungszwecke ausschliesslich Drahtwiderstände Verwendung finden, welche zudem auf Vielfache und Bruchteile des Ohm sich genau abgleichen lassen.

Zu § 4. Über das Voltameter, welches zur Anstellung des hier vorgeschriebenen Normalversuchs nötig ist, und über das Verfahren bei seinem Gebrauch wird die Reichsanstalt eine besondere Bekanntmachung veröffentlichen. Es erschien nicht zweckmässig, diese Anweisung etwa, wie es in England geschehen ist, als Anlage dem Gesetz selbst beizufügen, weil dieselbe noch immer weiterer Verbesserungen fähig ist und es der Reichsanstalt überlassen bleiben kann, dem Fortschritt der wissenschaftlichen Forschung entsprechend, für Ergänzung der Bekanntmachung Sorge zu tragen. Letztere hat alles Nähere sowohl über die Abmessungen der einzelnen Teile des Silbervoltameters als über die Konzentration der Lösung zu enthalten.

Zu § 5. Bis jetzt hat die Reichsanstalt nur Clarkelemente hergestellt und die elektromotorische Kraft derselben bis auf 0·001 Volt ermittelt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass in der Folge auch andere Normalelemente zur Beglaubigung zugelassen werden können.

Zu § 6. Die Aufnahme dieser Bestimmungen in das Gesetz ist nötig, um auch für den Verkehr mit Wechselströmen eine gesetzliche Grundlage zu schaffen.

Unter dem zeitlichen Mittelwert einer periodisch veränderlichen Grösse (wie der hier erwähnten Quadrate der Stromstärken und elektromotorischen Kräfte) wird der Mittelwert aller derjenigen Werte dieser Grösse verstanden, die in hinreichend kleinen, gleich langen Zeitintervallen während der Dauer einer Periode eintreten.

Zu § 9. Die Ausgabe von beglaubigten Normalen zur Messung der elektrischen Kapazität ist nicht unbedingt erforderlich, weil solche Messungen auf die drei Grundeinheiten zurückgeführt werden können. Zudem liegen über die Herstellung von Normal-Kondensatoren für technischen Gebrauch genügende Erfahrungen noch nicht vor.

Obwohl als Einheit der Kapazität hier das Farad erscheint, so kommen doch so grosse Kapazitäten in der Technik nicht vor, nur solche in Mikrofarad (vergl. zu § 10) sind gebräuchlich. Jedoch konnte das Farad wegen des Anschlusses an die anderen Einheiten hier nicht wegbleiben.

Zu § 10. Grössere Verbreitung in der Technik haben zur Zeit vorzugsweise die nachfolgenden Bezeichnungen für Vielfache und Bruchteile der elektrischen Einheiten erlangt: 1. das Megohm und das Mikrohm, 2. das Milliamper, 3. das Kilowatt, 4. das Mikrofarad.

Zu § 11. Bei dem Umfange, welchen die amtliche Prüfung und Beglaubigung elektrischer Messgeräte in der Zukunft annehmen dürfte, versteht es sich von selbst, dass die Berechtigung zu ihrer Ausführung auf eine Anzahl über das ganze Reich verteilte Stellen ausgedehnt werden muss. Um aber die Einheitlichkeit in der Ausführung zu wahren, soll die Reichsanstalt mit der Aufstellung der bezüglichen Vorschriften betraut werden.

Die hier aufgestellten Vorschläge beschränken sich auf die notwendigen technischen Vorschriften und lassen die noch notwendigen juristischen Bestimmungen unerledigt.

Ein Gesetz über die elektrischen Masseinheiten müsste jedenfalls ausser den Bestimmungen des obigen Entwurfs noch eine andere enthalten, welche die Werte der den Gegenstand rechtsverbindlicher Verträge bildenden elektrischen Masseinheiten für gleichbedeutend mit den gesetzlich definierten Werten der letzteren erklärt, sofern nicht ausdrücklich eine andere Bedeutung der die Masseinheiten bezeichnenden Benennungen kontraktlich festgestellt ist.

Bücherschau.

Die Thermodynamik in der Chemie von J. J. van Laar. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. J. H. van't Hoff. Amsterdam, bei S. L. van Looy und H. Gerling. Leipzig, W. Engelmann 1893. XVI und 196 S. Preis: M. 7. —.

Zur Charakteristik des vorliegenden Werkes wird es genügen, die Vorrede hier wiederzugeben, welche van't Hoff demselben vorausgeschickt hat.

„Beim stets wachsenden Interesse, welches dem zur Hälfte auf physikalischen Boden ruhenden Neubau in der chemischen Welt zuteil wird, sind dem Chemiker, speziell dem Studierenden der physikalischen Chemie, neue und, wenn nicht frühzeitig in Angriff genommen, schwere Anforderungen gestellt. Die einfache Beobachtung im Labaratorium, auch die beste, ist auf manchem jetzt wichtigen Gebiet fast nutzlos, falls nicht gründliche physikalische Vorbildung den Beobachter stützt und leitet.

„Schon vor etwa zwanzig Jahren schickte Oskar Emil Meyer dem trefflichen Werke seines Bruders Lothar eine Entwickelung der für den Chemiker wichtigen physikalischen Grundlehren bei, und seitdem ist die Rolle dieser Grundlehren täglich gesteigert. Sie hat sich aber auch geändert, und soviel ist klar, dass die damals kaum in Betracht kommende Thermodynamik jetzt im Vordergrund steht. Man möchte auf Clausius zurückgreifen, wenn nicht dort eben der Chemie kaum gedacht wurde.

„Das vorliegende Werk des Herrn J. J. van Laar füllt die so entstandene Lücke in glücklicher Weise aus. Mathematiker und Physiker in Anlage und Ausbildung, hat er sich ja doch nicht bloss mit Formelentwickelungen beschäftigt. Er hat einen Teil seines Lebens im Laboratorium verbracht, er kennt die Körper, worauf sich seine Entwickelungen beziehen, er hat mit lebhaftem Interesse den neuen und neuesten Aufschwung der Chemie erlebt; und seine Mathematik, möglichst allgemein gehalten, zielt dennoch immer auf das rechte Verständnis von speziell für den Chemiker wichtigen Thatsachen.

„Das Werk ist ortweise Lehrbuch, dann wieder Handbuch, und öfters durch das neue und anregende Abhandlung. Ich empfehle es unbedingt den Studierenden und Forschenden der physikalischen Chemie an."

Dem Ref. bleibt hiernach wenig zu sagen übrig, da er im ganzen mit dem vorstehenden Urteil sich einverstanden erklären kann. Nur möchte er zu Seite 7 bemerken, dass nach seiner Meinung die Kalorie nicht von der Dimension $\frac{\text{Arbeit}}{\text{Masse}}$ ist; ebensowenig dürften die übrigen thermischen Grössen in Bezug auf ihre Dimension rationell definiert sein, wie denn überhaupt die Angabe von g-cm-sec-Dimensionen für nicht mechanische Werte vollkommen illusorisch ist.

Ein wesentlicher Tadel darf aber nicht verschwiegen werden. Das Werk ist in deutscher Sprache erschienen, aber in was für einem Deutsch! Es strotzt bis zur Unerträglichkeit von Sprachfehlern grober und gröbster Art. Es wäre doch wahrlich nicht schwierig gewesen, das Manuskript oder die erste Korrektur von einem mit der deutschen Sprache völlig vertrauten Fachgenossen durchsehen zu lassen, und es in sprachlich reinlicher Form der Öffentlichkeit darzubieten. Der Deutsche ist in Bezug auf die Misshandlung seiner Sprache im allgemeinen überaus geduldig; gegenüber diesem Deutsch wird aber auch der Geduldigste Protest erheben. *W. O.*

Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen von Dr. Carl Barus. VII u. 92 S. Leipzig, J. A. Barth 1892. Preis M. 3.—.

Bereits bei früherer Gelegenheit (**5**, 615) ist auf die wertvollen Arbeiten des Verf. im Gebiete der Herstellung und Messung hoher Temperaturen hingewiesen worden. In dem vorliegenden handlichen Bändchen findet sich das zur unmittelbaren Anwendung geeignete jener Arbeiten in bequemer und lebendiger Form dargestellt, so dass es allen denen, welche in dem fraglichen Gebiete zu thun haben, zu grösstem Nutzen gereichen wird. Der Verf. hat sich seine Apparate und Hilfsmittel zum grössten Teil selbst hergestellt; daraus ergiebt sich eine ganz hervorragend praktische Bedeutung des Werkes. *W. O.*

Hilfsbuch für die Ausführung elektrischer Messungen von Dr. A. Heydweiller. VIII und 262 S. Leipzig, J. A. Barth 1892. geh. M. 6.—; geb. M. 7.—.

Inhalt und Charakter des vorliegenden Werkes lässt sich kurz dahin bezeichnen, dass es ein ausführlicher „Kohlrausch" für das bezeichnete Gebiet ist. Es enthält in sorgfältiger und sehr vollständiger Zusammenstellung die allgemeinen Grundsätze, Formeln und Methoden, die bei elektrischen Messungen in Betracht kommen, geht in sorgsamster Weise auf alles ein, was für eine gegebene Messung wesentlich ist, und wird sich somit für alle, die mit elektrischen Präzisionsmessungen zu thun haben — und auch unter den Physiko-Chemikern ist die Zahl solcher im Wachsen begriffen — sich als ein sehr wertvoller Führer und Berater erweisen. *W. O.*

Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie von Dr. K. Heumann. 2. Aufl. XXXIV und 705 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1893. Preis M. 16.—.

Von dem wohlbekannten Hilfsbuche Heumanns ist eine zweite Auflage erschienen, welche im wesentlichen den Inhalt der ersten, nebst einer nicht geringen Zahl von Zusätzen und Ergänzungen bringt. Von besonderem Interesse für die Leser der Zeitschrift wird es sein, dass unter diesen Zusätzen sich auch ein Kapitel über die wichtigsten physiko-chemischen Lehren befindet, dessen Bereicherung durch Erfindung und Beschreibung guter und anschaulicher weiterer Versuche (denn es ist allerdings zunächst noch etwas mager geraten) den näheren Fachgenossen an das Herz gelegt sei. *W. O.*

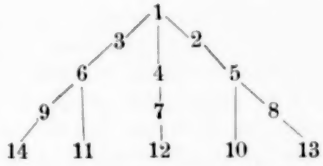
Discussion of the Precision of Measurements. With examples taken mainly from physics and electrical engeneering by Silas W. Holman. New-York, John Wiley & Sons 1892. VII u. 176 S.

Dieses überaus nützliche Buch enthält eine kurze und klargeschriebene Theorie der Versuchsfehler und der vorteilhaftesten Beschaffenheit der zu einem Resultat erforderlichen Messungen. Es zerfällt in vier Kapitel, direkte Messungen, indirekte Messungen, günstigste Werte der Komponenten und eine Anzahl durchgeführter Beispiele behandelnd. Der Charakter des Werkes ist ausgeprägt praktisch; dementsprechend ist der Vortrag präzis, klar und leicht zu verfolgen. Besonders beachtenswert sind die Hinweise des Verf. auf die beim Zahlenrechnen zu befolgenden Regeln. *W. O.*

Das genetische System der chemischen Elemente von W. Preyer. IV u. 104 S. Berlin, Friedländer & Sohn 1893. Preis: M. 4. —.

Der Verf. geht von der Hypothese aus, dass die Elemente mit höherem Atomgewicht durch „Verdichtung“ aus solchen von niederem entstanden sind, deren Muttersubstanz wiederum „Äther oder verdünnter Wasserstoff“ sein soll. Bekanntlich hat sich bisher das Gesetz von der Erhaltung der Art in Bezug auf chemische Elemente völlig ausnahmslos bewährt, so dass im Gegensatz zu dem unzweifelhaften Zwecke der Hypothesen, einzelne Thatsachen anschaulich zusammenzufassen, hier eine Hypothese zur Anschaulichmachung von Verhältnissen vorliegt, welche nach dem Bestande unserer gegenwärtigen Kenntnisse überhaupt nicht existieren.

Abgesehen nun von dieser Grundhypothese teilt der Verf. eine Anordnung der Familien der Meyer-Mendelejewschen Tabelle mit, welcher er bedeutende Vorzüge vor der bisherigen zuschreibt. Bezeichnet man die einzelnen Gruppen der nach den Atomgewichten geordneten Reihe folgendermassen: 1 = *Li* . . . *Fl*, 2 = *Na* . . . *Cl*, 3 = *K* . . . *Mn*, 4 = *Fe* . . . *Ni*, 5 = *Cu* . . . *Br*, 6 = *Rb* . . . *Mo*, 7 = *Ru* . . . *Pd*, 8 = *Ag* . . . *J*, 9 = *Cs* . . . *Pd*, 10 = *Sn* . . . *Er*, 11 = *Dp* . . . *Wo*, 12 = *Os* . . . *Pt*, 13 = *Au* . . . *Bi*, 14 = *Th*, *U*, so wird die fragliche Anordnung durch das Schema dargestellt:



wo die Verbindungslinien die angenommenen genetischen Beziehungen darstellen.

Die entwickelten Regelmässigkeiten, die zum Teil neu erscheinen, lassen sich wohl meist als algebraische Folgerungen aus bekannten Gesetzen mit Hilfe der gleichfalls bekannten Zahlenbeziehungen zwischen den Atomgewichten verwandter Elemente ableiten. Die Einzelheiten sind in der Schrift nachzusehen. *W. O.*

Gesammelte Abhandlungen von G. S. Ohm. Herausgegeben und eingeleitet von E. Lommel. XX. u. 855 S. Leipzig, J. A. Barth 1892. Preis: geb. in Leinw. M. 20. —.

Durch die Herausgabe der Schriften Ohms hat sich E. Lommel den Dank des ganzen Kreises derjenigen verdient, die sich wissenschaftlich mit der Physik beschäftigen. Wir erhalten aus diesen Schriften ein überaus lebendiges Bild des merkwürdigen und originalen Mannes, und sehen auch den Weg, auf welchem er zu seinen beiden grossen Entdeckungen, dem der elektrischen Ströme und dem der Partialtöne, gelangt ist. Beide sind Früchte seines Studiums des Fourierschen Werkes über die Wärmeleitung. Die Notwendigkeit dieses Zusammenhanges lässt sich gegenwärtig begreifen, wenn wir überlegen, dass die fundamentale Differentialgleichung der Wärmeleitung der Ausdruck für das Gesetz ist, nach welchem überhaupt die Energie zwischen zwei Gebieten von verschiedener Intensität sich ausgleicht, d. h. für die allgemeinste aller Naturerscheinungen bezüglich ihres zahlenmässigen Verhältnisses zum Zeitverlauf.

Dem Abdruck der Abhandlungen ist eine Einleitung des Herausgebers vorausgeschickt, welche einen kurzen Lebensabriss und eine Charakteristik der wis-

senschaftlichen Arbeiten Ohms bringt, die den Wert der Ausgabe vermehren. Eine Abbildung der von v. Rümann geschaffenen Büste Ohms ist gleichfalls beigegeben. *W. O.*

Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse von W. Hampe. 3. Aufl. VII und 13 Tafeln. Clausthal, Grosse. 1893. Preis: geb. in Leinw. M. 4. 50.

Die Tafeln enthalten den üblichen Inhalt der qualitativen Analyse in tabellarischer, recht übersichtlicher und sehr vollständiger Anordnung. Doch scheint dem Ref. die Grösse der Tafeln (52 × 56 cm), welche im ausgebreiteten Zustande einen erheblichen Bruchteil des Arbeitsplatzes bedecken, nur für den Verleger praktisch zu sein, da die beim Anfänger unvermeidlichen Säureflecken voraussichtlich den vollständigen Konsum je eines Exemplars pro Semester bedingen werden. Es sei daher dem Verf. die Ersinnung einer handlicheren Form seiner Tafeln an das Herz gelegt. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von E. v. Lommel. X und 643 S. Leipzig. J. A. Barth 1893. Preis: geh. M. 6. 40; geb. M. 7. 20.

Das vorliegende Werk wird den Bedürfnissen des angehenden Chemikers, der sich eine solide und sachgemässe elementare Kenntnis der Physik erwerben will, wohl entsprechen, denn es erweist sich als die Arbeit eines erfahrenen Lehrers und nüchternen Physikers. Im übrigen hält es sich wesentlich an den gebräuchlichen Inhalt und Gedankengang derartiger Werke; mit der Abweichung, dass Wellenlehre mit Akustik und Optik an den Schluss verlegt ist, während die Wärmelehre unmittelbar auf die Mechanik folgt, worauf sich die Lehre vom Magnetismus und der Elektrizität anschliesst.

Wenn dem Verf. auch kein Vorwurf daraus zu machen ist, dass er auf langbewährten Wegen wandelt, so kann der Ref. doch nicht umhin, seine Überzeugung auszusprechen, dass der vor etwa 60 Jahren von französischen Autoren geschaffene Typus des physikalischen Lehrbuches, wie er auch im vorliegenden Werk wieder zur Erscheinung kommt, der gegenwärtigen Denkweise in der Wissenschaft nicht mehr entspricht. Jener ältere Typus steht unter dem Zeichen von Newton: als letzte Naturerscheinung, auf die alle anderen zurückzuführen sind, wird überall die Kraft angesehen, und jedes Problem wird mit der Frage in Angriff genommen: Welches sind die wirkenden Kräfte? Das Lehrbuch der Physik, wie es jetzt schon geschrieben werden könnte, hat unter dem Zeichen von Mayer und Helmholtz zu stehen, und die Frage lautet: Welches sind die in Frage kommenden Energien? Ein solches hätte mit einer empirischen Tabelle der Energieformen zu beginnen, und würde dadurch den methodischen Vorteil erreichen, keiner Vorausnahmen aus noch unbekannten Gebieten bei der Erörterung der einzelnen Erscheinungen zu bedürfen.

Bis indessen dies Lehrbuch der Zukunft geschrieben sein wird, kann das vorliegende Werk mit Vertrauen als tüchtiger Führer benutzt werden. Nur eine Ausstellung möchte der Ref. noch machen: der hypothetische Charakter der kinetischen Hypothese müsste viel deutlicher betont werden, als es geschehen ist.

W. O.

Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 1 Textfigur.)

Wie aus Abhandlungen von Raveau[1]), Bakker[2]) u. a. hervorgeht, besteht noch immer Ungewissheit über das Verhalten von gewissen Grössen, wie spezifische Wärme, Verdampfungswärme etc. bei der kritischen Temperatur.

Diese Ungewissheit zu beseitigen, und dabei alle vorkommenden theoretischen und kalorischen Grössen in Betracht zu ziehen, ist der Zweck vorliegender Mitteilung.

I.

Ausgangspunkt bei unseren Untersuchungen ist die van der Waalssche Zustandsgleichung in der Gestalt:

$$p = \frac{RT}{v' - b'} - \frac{af(t)}{v'^2}, \qquad \text{(a)}$$

wo $f(t) = e^{1-\frac{T}{T_1}}$ genommen wird, da diese Temperaturfunktion, wie in einer früheren Mitteilung[3]) gezeigt wurde, das Verhalten der Dämpfe überaus gut wiedergiebt.

$$\frac{df(t)}{dt} \text{ wird dann } = -\frac{1}{T_1} f(t), \quad \frac{d^2 f(t)}{dt^2} = \frac{1}{T_1^2} f(t).$$

($v + \beta$ ist zur Abkürzung $= v'$, $b + \beta = b'$ gesetzt.)

Für die „kritischen Daten" gelten dann bekanntlich folgende Formeln:

$$v_k' = 3b', \; p_1 = \frac{1}{27}\frac{a}{b'^2}, \; RT_1 = \frac{8}{27}\frac{a}{b'},$$

oder $$v_k' = 3b'; \; p_1 = \frac{1}{3}\frac{a}{v_k'^2}; \; RT_1 = \frac{8}{9}\frac{a}{v_k'}; \; \frac{RT_1}{p_1} = \frac{8}{3}v_k'. \qquad \text{(b)}$$

[1]) Journ. de Phys. (3) **1**, 461; diese Zeitschr. **11**, 136.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 558. [3]) Diese Zeitschr. **11**, 433.

Wie in meinem Buche „die Thermodynamik in der Chemie“[1]) dargethan ist, wird, wenn der kritischen Temperatur unendlich nahe $y = \frac{3n_2 - 1}{3n_1 - 1} = \frac{v_2' - b'}{v_1' - b'}, = 1 + \delta$ gesetzt wird $\left(n_1 = \frac{v_1'}{v_k'},\ n_2 = \frac{v_2'}{v_k'}\right)$, $z = 3n_1 - 1 = \frac{v_1' - b'}{b'}, = 2 - \delta$ werden. Der kritischen Temperatur unendlich nahe ist deshalb:

$$v_1' = b'(3 - \delta), \qquad v_2' = b'(3 + \delta), \qquad u = v_2 - v_1 = 2b'\delta.$$

Weiter wird bei der kritischen Temperatur $m = \frac{T}{T_1}$ zu $1 - \frac{1}{72}\delta^2$, $f(m) = e^{1-m}$ zu $1 + \frac{1}{72}\delta^2$ und $\varepsilon = \frac{p}{p_1}$ zu $1 - \frac{7}{72}\delta^2$ sich nähern[2]).

Wir haben demnach bei der kritischen Temperatur:

$$\left.\begin{array}{l} \underline{\underline{v_1' = v_k'\left(1 - \frac{1}{3}\delta\right)}};\quad \underline{\underline{v_2' = v_k'\left(1 + \frac{1}{3}\delta\right)}};\quad \underline{\underline{u = \frac{2}{3}v_k'.\delta}}; \\ \underline{\underline{T = T_1\left(1 - \frac{1}{72}\delta^2\right)}};\quad \underline{\underline{f(t) = e^{1-\frac{T}{T_1}} = 1 + \frac{1}{72}\delta^2}};\quad \underline{\underline{p = p_1\left(1 - \frac{7}{72}\delta^2\right)}}. \end{array}\right\} \quad (1)$$

Es ist bemerkenswert, dass die Grösse pu, welche sich bei der kritischen Temperatur zu $\frac{2}{3}p_1 v_k'.\delta = \frac{1}{4}RT_1.\delta = 0$ nähert, bei Wasser z. B., zwischen 0° und 100° von 30·29 zu 47·85 Kal. anwächst[3]). Es muss deshalb bei einer noch höheren Temperatur ein Maximalwert für pu gefunden werden.

Ist, wie bei Temperaturen, welche sich der kritischen Temperatur nicht zu viel nähern, immer der Fall ist, v_1 klein gegen v_2, so kann für pu geschrieben werden pv_2, oder angenähert RT. Nun ist für Wasser R in Kalorien $= \frac{2}{18} = \frac{1}{9}$, so dass pu bei nicht zu hohen Temperaturen $= \frac{1}{9}T$ gesetzt werden kann.

Man wird hieraus berechnen, bei 0° ($T = 273{\cdot}2$) $pu = 30{\cdot}4$ (gefunden 30·3), bei 100° ($T = 373{\cdot}2$) $pu = 41{\cdot}5$ (gefunden 40·9), bei 200° ($T = 473{\cdot}2$) $pu = 52{\cdot}6$ (gefunden 47·9). Oberhalb 100° macht sich somit schon eine merkbare Abnahme gegen den idealen Wert $\frac{1}{9}T_1$ geltend.

[1]) Seite 55.
[2]) Ebenda S. 56—58.
[3]) Ebenda S. 70 (Tabelle).

II.

Betrachten wir jetzt in erster Linie die Grössen $s_1 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{v_1}$ und $s_2 = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{v_2}$, d. h. die Spannungskoëffizienten der reinen Flüssigkeit und des reinen Dampfes an der idealen Isotherme; $\pi = \frac{dp}{dt}$, d. h. der Spannungskoëffizient des gesättigten Dampfes an der wirklichen Isotherme innerhalb der Sättigungskurve; und die Grösse $\frac{d^2p}{dt^2}$.

Aus $p = \frac{RT}{v' - b'} - \frac{af(t)}{v'^2}$ geht sogleich hervor:

$$s = \frac{R}{v' - b'} + \frac{af(t)}{T_1 v'^2} = \frac{p}{T} + \frac{af(t)}{v'^2}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right), \qquad (c)$$

was bei $T = T_1$ übergeht in

$$s_{1,2} = \frac{R}{v_k'\left(\frac{2}{3} \mp \frac{1}{3}\delta\right)} + \frac{a\left(1 + \frac{1}{72}\delta^2\right)}{T_1 v_k'^2\left(1 \mp \frac{1}{3}\delta\right)^2} =$$

$$= \frac{1}{T_1}\left(\frac{\frac{8}{9}\frac{a}{v_k'}}{\frac{2}{3}v_k'\left(1 \mp \frac{1}{2}\delta\right)} + \frac{a\left(1 + \frac{1}{72}\delta^2\right)}{v_k'^2\left(1 \mp \frac{1}{3}\delta\right)^2}\right) = \frac{p_1}{T_1}\left(\frac{4}{1 \mp \frac{1}{2}\delta} + 3\frac{1 + \frac{1}{72}\delta^2}{1 \mp \frac{2}{3}\delta}\right) =$$

$$= \frac{p_1}{T_1}\left\{4\left(1 \pm \frac{1}{2}\delta\right) + 3\left(1 \pm \frac{2}{3}\delta\right)\right\},$$

somit

$$s_{1,2} = \frac{p_1}{T_1}(7 \pm 4\delta), \qquad (2)$$

wo der erste Index sich auf die Flüssigkeitsseite des kritischen Punktes, der zweite sich auf die Dampfseite bezieht.

Da die Grösse π der mittleren Spannungszunahme zwischen v_1 und v_2 an der idealen Isotherme gleich ist[1]), so haben wir:

$$\pi = \frac{1}{u}\int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv = \frac{1}{u}\int_{v_1}^{v_2}\left\{\frac{R}{v' - b'}dv + \frac{af(t)}{T_1 v'^2}dv\right\},$$

deshalb:

$$\pi = \frac{1}{u}\left\{R\log\frac{v_2' - b'}{v_1' - b'} - \frac{af(t)}{T_1}\left(\frac{1}{v_2'} - \frac{1}{v_1'}\right)\right\} = \frac{R}{u}\log\frac{v_2' - b'}{v_1' - b'} + \frac{af(t)}{T_1 v_1' v_2'}.$$

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 59.

Da aber dem Maxwellschen Theorem zufolge[1]):

$$p = \frac{RT}{u} \log \frac{v_2' - b'}{v_1' - b'} - \frac{af(t)}{v_1' v_2'},$$

so kann für π geschrieben werden:

$$\pi = \frac{p}{T} + \frac{af(t)}{v_1' v_2'} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1} \right), \tag{d}$$

welche Formel sich von derjenigen für $s_{1,2}$ (c) dadurch unterscheidet, dass statt $\frac{af(t)}{v_1'^2}$ oder $\frac{af(t)}{v_2'^2}$ geschrieben ist $\frac{af(t)}{v_1' v_2'}$.

Bei $T = T_1$ wird obiger Ausdruck:

$$\pi = \frac{p_1}{T_1} \frac{1 - \frac{7}{72}\delta^2}{1 - \frac{1}{72}\delta^2} + \frac{a\left(1 + \frac{1}{72}\delta^2\right)}{T_1 v_k'^2 \left(1 - \frac{1}{9}\delta^2\right)} \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{72}\delta^2} + 1 \right),$$

oder $$\pi = \frac{p_1}{T_1} \left\{ \left(1 - \frac{1}{12}\delta^2\right) + 3\left(1 + \frac{1}{8}\delta^2\right)\left(2 + \frac{1}{72}\delta^2\right) \right\},$$

oder $$\pi = \frac{p_1}{T_1} \left\{ \left(1 - \frac{1}{12}\delta^2\right) + 6\left(1 + \frac{19}{144}\delta^2\right) \right\},$$

folglich $$\pi = \frac{p_1}{T_1} \left(7 + \frac{17}{24}\delta^2\right). \tag{3}$$

$\pi - s_{1,2}$ wird daher bei $T = T_1 = \mp 4 \frac{p_1}{T_1} \cdot \delta$.

Für $\frac{d^2p}{dt^2}$ bei $T = T_1$ finden wir jetzt sogleich:

$$\frac{d^2p}{dt^2} = \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_k - \frac{dp}{dt}}{T_1 - T} = \frac{-\frac{p_1}{T_1} \cdot \frac{17}{24}\delta^2}{T_1 \cdot \frac{1}{72}\delta^2},$$

deshalb: $$\frac{d^2p}{dt^2} = -51 \frac{p_1}{T_1^2}. \tag{4}$$

Es geht aus dieser Formel hervor, dass der kritischen Temperatur nahe $\frac{d^2p}{dt^2}$ negativ ist. (Bei Wasser, wo $p_1 = 203$ Megadynen, $T_1 = 638{\cdot}2$,

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 51.

wird $\frac{d^2p}{dt^2} = -0{\cdot}02542$.) Dieses Verhalten der Grösse $\frac{d^2p}{dt^2}$ kann auch an der allgemeinen Formel für diese Grösse deutlich gemacht werden.

Da $$\pi = \frac{p}{T} + \frac{af(t)}{v_1' v_2'}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right),$$

so ist:

$$\frac{d^2p}{dt^2} = \left(\frac{\pi}{T} - \frac{p}{T^2}\right) + af(t)\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right)\frac{d\frac{1}{v_1' v_2'}}{dt} - \frac{af(t)}{T_1 v_1' v_2'}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) - \frac{af(t)}{v_1' v_2'}\frac{1}{T^2}$$

$$= \left(\frac{\pi}{T} - \frac{p}{T^2}\right) + af(t)\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right)\frac{d\frac{1}{v_1' v_2'}}{dt} - \frac{af(t)}{v_1' v_2'}\left(\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T T_1}\right) - \frac{af(t)}{T_1^2 v_1' v_2'} =$$

$$= \left(\frac{\pi}{T} - \frac{p}{T^2}\right) + af(t)\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right)\frac{d\frac{1}{v_1' v_2'}}{dt} + \left(\frac{p}{T^2} - \frac{\pi}{T}\right) - \frac{af(t)}{T_1^2 v_1' v_2'},$$

deshalb $$\frac{d^2p}{dt^2} = \frac{af(t)}{v_1' v_2'}\left\{\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) v_1' v_2' \frac{d}{dt}\cdot\frac{1}{v_1' v_2'} - \frac{1}{T_1^2}\right\},$$

oder $$\underline{\frac{d^2p}{dt^2} = -\frac{af(t)}{v_1' v_2'}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right)\left\{\frac{d}{dt}\log v_1' v_2' + \frac{T}{T_1}\frac{1}{T + T_1}\right\}}. \qquad (e)$$

$\frac{d^2p}{dt^2}$ ist somit negativ, wenn $\frac{d}{dt}\log v_1' v_2' + \frac{T}{T_1}\frac{1}{T+T_1} > 0$, oder

$$\frac{d}{dt}\log v_1' v_2' > -\frac{T}{T_1}\frac{1}{T+T_1}.$$

Nun nimmt im allgemeinen $v_1' v_2'$ mit Temperaturerhöhung ab, denn v_1' bleibt nahezu konstant, und v_2' nimmt rasch ab; so dass $\frac{d}{dt}\log v_1' v_2'$ negativ ausfällt und grösser negativ als $-\frac{T}{T_1}\frac{1}{T+T_1}$, so dass $\frac{d}{dt}\log v_1' v_2' < -\frac{T}{T_1}\frac{1}{T+T_1}$.

Doch unweit der kritischen Temperatur nimmt $v_1' v_2'$ zu, denn in unmittelbarer Nähe dieses Punktes ist $v_1' v_2' = v_k'^2\left(1 - \frac{1}{9}\delta^2\right)$, während bei der kritischen Temperatur $v_1' v_2' = v_k'^2$ ist. $\frac{d}{dt}\log v_1' v_2'$ fällt dann positiv aus, und ist folglich grösser als die negative Grösse $-\frac{T}{T_1}\frac{1}{T+T_1}$.

III.

Es seien in zweiter Linie betrachtet die Grössen $\theta_{1,2} = \left(\frac{dv_{1,2}}{dt}\right)_p$, d. h. die Ausdehnungskoëffizienten der reinen Flüssigkeit und des reinen Dampfes an der idealen Isotherme; $\theta_{1,2_x} = \left(\frac{dv}{dt}\right)_{x=\theta_1}$, d. h. die Volumzunahmen längs der Grenzlinie; $e_{1,2} = \left(\frac{dv_{1,2}}{dp}\right)_t$, d. h. die Expansionskoëffizienten bei Flüssigkeit und Dampf an der idealen Isotherme; und $e_{1,2_x} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_{x=\theta_1}$, die nämlichen Grössen längs der Grenzlinie.

Bei $T = T_1$ kann für $\theta_{1,2_k}$ sofort geschrieben werden:

$$\theta_{1,2_x} = \frac{v_k' - v_k'(1 \mp \frac{1}{3}\delta)}{T_1 - T_1(1 - \frac{1}{12}\delta^2)},$$

somit

$$\theta_{1,2_x} = \mp 24 \frac{v_k'}{T_1} \cdot \frac{1}{\delta} = + 9 \frac{R}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta}. \qquad (5)$$

θ_{1_x} nähert sich somit zu $+\infty$, θ_{2_x} zu $-\infty$. Das Verhältnis beider Grössen ist -1.

Da $e_x = \frac{\theta_x}{\pi}$, so ist bei $T = T_1$, da π zu $7 \frac{p_1}{T_1}$ sich nähert:

$$e_{1,2_x} = \mp \frac{24}{7} \frac{v_k'}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta}. \qquad (6)$$

e_{1_x} wird folglich wiederum $+\infty$, e_{2_x} wird $-\infty$, und $\frac{e_{1_x}}{e_{2_x}} = -1$.

θ_1 und θ_2 können berechnet werden aus der Gleichung[1]):

$$\theta_{1,2_x} = \theta_{1,2} + \pi e_{1,2} = \theta_{1,2} - \pi \frac{\theta_{1,2}}{s_{1,2}} = - \theta_{1,2} \frac{\pi - s_{1,2}}{s_{1,2}},$$

somit

$$\theta_{1,2} = - \theta_{1,2_x} : \frac{\pi - s_{1,2}}{s_{1,2}} = \mp 24 \frac{v_k'}{T_1} \cdot \frac{1}{\delta} : \mp \frac{4}{7} \delta,$$

oder

$$\theta_{1,2} = 42 \frac{v_k'}{T_1} \cdot \frac{1}{\delta^2} = \frac{63}{4} \frac{R}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta^2}. \qquad (7)$$

θ_1 und θ_2 nähern sich somit beide bei der kritischen Temperatur zu $+\infty$. Dieses ∞ ist jedoch wegen $\frac{1}{\delta^2}$ einer höheren Ordnung wie das ∞ der Grössen θ_x und e_x, welche nur $\frac{1}{\delta}$ als Faktor besitzen.

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 20.

Da $e = -\frac{\theta}{s} = -42\,\frac{v_k'}{T_1}\cdot\frac{1}{\delta^2} : 7\,\frac{p_1}{T_1}$, so wird:

$$e_{1,2} = -6\,\frac{v_k'}{p_1}\cdot\frac{1}{\delta^2}, \tag{8}$$

so dass e_1 und e_2 beide zu $-\infty$ sich nähern, ∞ der gleichen Ordnung wie das ∞ der Grössen $\theta_{1,2}$.

Bemerkung. Dass die Grössen θ_x, θ, e_x, e bei $T = T_1$, ∞ werden, geht auch daraus hervor, dass bei diesem Punkte Isotherme und Grenzlinie beide der Volumaxe parallel laufen.

IV.

Nach der Betrachtung der thermischen Grössen seien die kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur berechnet.

In erster Linie die verschiedenen spezifischen und latenten Wärmen: c_v, c_p, l_v, l, l_p, c_x, c_v'.

Für c_v, die spezifische Wärme bei konstantem Volum der reinen Flüssigkeit und des reinen Dampfes an der idealen Isotherme, gilt bekanntlich die Formel:

$$c_v = k + T\left(\frac{d^2w}{dt^2}\right)_v,$$

wo k die wahre (innere) spezifische Wärme im idealen Gaszustande ist, und $w = \int p\,dv = RT\log(v'-b') + \frac{af(t)}{v'}$.

Da $\left(\frac{dw}{dt}\right)_v = R\log(v'-b') - \frac{af(t)}{T_1 v'}$; $\left(\frac{d^2w}{dt^2}\right)_v = \frac{af(t)}{T_1^2 v'}$, so ist

$$c_v = k + \frac{T}{T_1^2}\,\frac{af(t)}{v'}, \tag{f}$$

somit bei $T = T_1$: $\qquad c_v = k + \frac{a}{T_1 v_k'}$,

deshalb $\qquad c_{1,2_v} = k + \frac{9}{8}R.$ (9)

Die Grösse c_{2_v} ist somit beim kritischen Punkte um $\frac{9}{8}R$, d. i. um $\frac{9}{4}$ Kal. pro g-Mol. grösser als die spezifische Wärme k im idealen Gaszustande. (Für 1 g Wasser ist $R = \frac{2}{18} = \frac{1}{9}$, somit $c_{1,2_v} = k + \frac{1}{8}$.)

Da c_p, die spezifische Wärme bei konstantem Druck der isolierten Flüssigkeit und des isolierten Dampfes, $= c_v + Ts\theta$ ist, so wird bei $T = T_1$:

$$c_{1,2_p} = c_v \times T_1 \,.\, 7\,\frac{p_1}{T_1}\cdot\frac{63}{4}\,\frac{R}{p_1}\cdot\frac{1}{\delta^2},$$

oder

$$\underline{\underline{c_{1,2_p} = c_{1,2_v} + \frac{441}{4}\,R\cdot\frac{1}{\delta^2}}}. \qquad (10)$$

c_p nähert sich also bei der kritischen Temperatur zu ∞. Die Annahme Raveaus, dass bei $T = T_1$, c_v endlich bleibt, c_p jedoch unendlich gross wird, ist somit theoretisch bestätigt.

Die Grösse l_v, die (latente) Expansionswärme $\left(\frac{dQ}{dv}\right)_t$, ist bekanntlich $= Ts$, folglich ist bei $T = T_1$, wo $s_{1,2} = 7\,\frac{p_1}{T_1}$:

$$\underline{\underline{l_{1,2_v} = 7\,p_1}}. \qquad (11)$$

Für die wahre (innere) latente Expansionswärme $l = \left(\frac{dE}{dv}\right)_t = l_v - p$ finden wir dann weiter:

$$\underline{\underline{l_{1,2} = 6\,p_1}}. \qquad (12)$$

Da die Grösse l_p, die (latente) Kompressionswärme $\left(\frac{dQ}{dp}\right)_t = -T\vartheta$ ist, so haben wir bei der kritischen Temperatur:

$$l_p = -\,T_1 \,.\, 42\,\frac{v_k'}{T_1}\cdot\frac{1}{\delta^2},$$

oder

$$\underline{\underline{l_{1,2_p} = -\,42\,v_k'\cdot\frac{1}{\delta^2}}}, \qquad (13)$$

somit negativ unendlich.

Die Grössen $c_{1,2_x} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{x=\vartheta_1}$, die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und des Dampfes längs der Grenzlinie, sind zu berechnen aus:

$$c_{1,2_x} = c_{1,2_v} + \vartheta_{1,2_x}\,l_{1,2_v}\,^1).$$

Dadurch wird bei $T = T_1$:

$$c_{1,2_x} = c_{1,2_v} \mp 9\,\frac{R}{p_1}\cdot\frac{1}{\delta}\cdot 7\,p_1,$$

oder

$$\underline{\underline{c_{1,2_x} = c_{1,2_v} \mp 63\,R\cdot\frac{1}{\delta}}}. \qquad (14)$$

c_{1_x} nähert sich, wie wir sehen, zu $+\infty$, c_{2_x} (die Grösse h bei Dämpfen)

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 23.

zu $-\infty$, während $\frac{c_{1_x}}{c_{2_x}} = -1$ ist. Das Unendlich dieser Grössen ist aber wegen $\frac{1}{\delta}$ von einer niederen Ordnung wie das ∞ der Grösse c_p, wo $\frac{1}{\delta^2}$ als Faktor erscheint.

Bekanntlich ist $c_{2_x} = h$ bei niederen Temperaturen negativ, wird bei höheren Temperaturen positiv (Umkehrungstemperatur), um nachher wiederum negativ zu werden bis zu $-\infty$ bei der kritischen Temperatur.

Die Grössen $c'_{1,2_v} = \left(\frac{dQ'}{dt}\right)_v$ an der wirklichen Isotherme innerhalb der Sättigungskurve (somit nicht zu verwechseln mit $c_{1,2_v}$ an der idealen Isotherme) sind gegeben durch die Gleichung:

$$c'_{1,2_v} = c_{1,2_x} - T\pi\theta_{1,2_x}\,^{1}),$$

oder

$$c'_{1,2_v} = c_{1,2_v} + T\theta_{1,2_x}(s_{1,2} - \pi).$$

Dadurch wird bei der kritischen Temperatur:

$$c'_{1,2_v} = c_{1,2_v} + T_1\left(\pm 9\,\frac{R}{p_1}\cdot\frac{1}{\delta}\right)\left(\pm 4\,\frac{p_1}{T_1}\cdot\delta\right),$$

oder

$$\underline{\underline{c'_{1,2_v} = c_{1,2_v} + 36\,R.}} \qquad (15)$$

$c'_{1,2_v}$ ist also endlich und um $36\,R$ (bei Wasser um $36 \times {}_{18}^{8} = 4$ Kal. für 1 g) von $c_{1,2_v} = k + \frac{8}{8}R$ verschieden.

V.

In zweiter Linie betrachten wir die kalorischen Grössen r, ϱ, $\frac{dr}{dt}$, $\frac{d\varrho}{dt}$. Für die Verdampfungswärme $r = T\pi u$ finden wir sofort:

$$r = T_1 \,.\, 7\,\frac{p_1}{T_1}\cdot\frac{2}{3}\,v_k'\cdot\delta,$$

oder

$$\underline{\underline{r = \frac{7}{4}\,RT_1\,.\,\delta.}} \qquad (16)$$

Da ϱ die wahre (innere) Verdampfungswärme $= r - pu = (T\pi - p)u$, so wird bei $T = T_1$:

$$\varrho = 6\,p_1\,.\,\tfrac{3}{3}\,v_k'\,.\,\delta,$$

oder

$$\underline{\underline{\varrho = \frac{3}{2}\,RT_1\,.\,\delta.}} \qquad (17)$$

r und ϱ nähern sich somit beide, wie es sein soll, der Null.

---

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 24. $\left(\frac{r}{u}\text{ ist nl.} = T\pi\right)$.

Bemerkung. Da $\varrho = (T\pi - p)u$, und π nach Gleichung (d) $= \frac{p}{T} + \frac{af(t)}{v_1' v_2'}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right)$, so ist $\varrho = af(t)\left(1 + \frac{T}{T_1}\right)\frac{v_2' - v_1'}{v_1' v_2'}$, oder

$$\varrho = af(t)\left(1 + \frac{T}{T_1}\right)\left(\frac{1}{v_1'} - \frac{1}{v_2'}\right), \tag{g}$$

während Bakker[1]) einfach schrieb:

$$\varrho = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right),$$

denn er schrieb nicht $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(t)}{(v+\beta)^2}$, sondern einfach $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, was bei gesättigten Dämpfen durchaus nicht zulässig ist. Denn erstens muss notwendig bei a eine Temperaturfunktion der Form $e^{1-\frac{T}{T_1}}$ gegenwärtig sein, damit die theoretisch berechneten Dampfdrucke sich mit den experimentell bestimmten decken[2]), und zweitens ist die Grösse β keineswegs zu vernachlässigen. Ist doch z. B. bei Wasser, bei $T = T_1$, $v_k = 4{\cdot}812$, $b = 1{\cdot}17$ $\beta = 0{\cdot}65$; und ist $(v+\beta)^2 = 29{\cdot}8$ gar nicht zu identifizieren mit $v^2 = 23{\cdot}1$.

Es sei nochmals hervorgehoben:

Nur die Formel $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{ae^{1-\frac{T}{T_1}}}{(v+\beta)^2}$ und nur diese giebt bei gesättigten Dämpfen befriedigende Resultate.

Berechnen wir schliesslich noch $\frac{dr}{dt}$ und $\frac{d\varrho}{dt}$.

Für $\frac{dr}{dt}$ bei $T = T_1$ können wir schreiben:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{0 - \frac{7}{4}RT_1 \cdot \delta}{T_1 - T_1(1 - \frac{1}{72}\delta^2)} = \frac{-\frac{7}{4}RT_1 \cdot \delta}{\frac{1}{72}T_1\delta^2},$$

oder

$$\frac{dr}{dt} = -126\,R \cdot \frac{1}{\delta}. \tag{18}$$

Gleicherweise finden wir für $\frac{d\varrho}{dt}$ bei $T = T_1$:

$$\frac{d\varrho}{dt} = -108\,R \cdot \frac{1}{\delta}, \tag{19}$$

so dass beide Grössen sich zu $-\infty$ nähern, ∞ der gleichen Ordnung wie das ∞ der Grössen $c_{1,2_x}$. Wir sehen, dass die thermischen und

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 558.

[2]) Siehe meine Abhandlung in dieser Zeitschr. **11**, 433.

kalorischen Grössen, welche an der idealen Isotherme gemessen werden, und bei $T = T_1, \infty$ werden, nämlich $\theta_{1,2}$, $e_{1,2}$, $c_{1,2_p}$, $l_{1,2_p}$, alle ∞ von einer höheren Ordnung sind als das ∞ der Grössen, welche längs der Sättigungskurve gemessen werden, nämlich $\theta_{1,2_x}$, $c_{1,2_x}$, $c_{1,2_x}$, $\frac{dr}{dt}$ und $\frac{d\varrho}{dt}$. Von diesen letzteren Grössen sind die Verhältnisse $\frac{\theta_{1_x}}{\theta_{2_x}}$, $\frac{e_{1_x}}{e_{2_x}}$, $\frac{c_{1_x}}{c_{2_x}} = -1$.

Die Grössen u, pu, $\pi - s$, r und ϱ werden bei der kritischen Temperatur $= 0$; nämlich 0 von der gleichen Ordnung wie das $\frac{1}{\infty}$ der Grössen $\theta_{1,2_x}$ etc.

VI.

Rekapitulieren wir die erhaltenen Resultate, so bekommt man folgende endgültige Tabelle aller thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur (oder der kritischen Temperatur unendlich nahe).

T	$= T_1 (1 - \frac{1}{72}\delta^2) = T_1$	$f(t)$	$= e^{1-\frac{T}{T_1}} = 1 + \frac{1}{72}\delta^2 = 1$
p	$= p_1 (1 - \frac{7}{72}\delta^2) = p_1$		
$v'_{1,2}$	$= v_k' (1 \mp \frac{1}{3}\delta) = v_k'$	u	$= v_2' - v_1' = \frac{2}{3} v_k' \cdot \delta = 0$
$s_{1,2}$	$= \frac{p_1}{T_1}(7 \mp 4\delta) = 7\frac{p_1}{T_1}$	π	$= \frac{p_1}{T_1}(7 \mp \frac{17}{24}\delta^2) = 7\frac{p_1}{T_1}$
$\pi - s_{1,2}$	$= \mp 4 \frac{p_1}{T_1} \cdot \delta = 0$	$\frac{d^2p}{dt^2}$	$= -51 \frac{p_1}{T_1^2}$
$\theta_{1,2}$	$= 42 \frac{v_k'}{T} \cdot \frac{1}{\delta^2} = \frac{63}{4}\frac{R}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta^2}$ $= +\infty^2$	$\theta_{1,2_x}$	$= \mp 24 \frac{v_k'}{T_1} \cdot \frac{1}{\delta} = \mp 9 \frac{R}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta}$ $= \mp \infty$
$e_{1,2}$	$= -6 \frac{v_k'}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta^2} = -\infty^2$	$e_{1,2_x}$	$= \mp \frac{24}{7} \frac{v_k'}{p_1} \cdot \frac{1}{\delta} = \mp \infty$
$c_{1,2_v}$	$= k + \frac{9}{8} R$	$c_{1,2_p}$	$= c_{1,2_v} + \frac{441}{4} R \cdot \frac{1}{\delta^2} = +\infty^2$
$l_{1,2_v}$	$= 7 p_1$ $\quad l_{1,2} = 6 p_1$	$l_{1,2_p}$	$= -42 v_k' \cdot \frac{1}{\delta^2} = -\infty^2$
$c_{1,2_x}$	$= c_{1,2_v} \mp 63 R \cdot \frac{1}{\delta} = \mp \infty$	$c'_{1,2_v}$	$= c_{1,2_v} + 36 R = k + \frac{297}{8} R$
r	$= \frac{7}{4} R T_1 \cdot \delta = 0$	ϱ	$= \frac{3}{2} R T_1 \cdot \delta = 0$
$\frac{dr}{dt}$	$= -126 R \cdot \frac{1}{\delta} = -\infty$	$\frac{d\varrho}{dt}$	$= -108 R \cdot \frac{1}{\delta} = -\infty$

Ist z. B. $\frac{T}{T_1} = m = 1 - \frac{1}{50} = 0{\cdot}98$, und bestimmen wir zur Verifikation der gefundenen Werte versuchlich irgend eine der obigen Grössen, so haben wir nur $\frac{1}{72}\delta^2 = \frac{1}{50}$, d. h. $\delta^2 = \frac{36}{25}$, $\delta = \frac{6}{5}$ zu setzen, um den theoretischen Wert zu erhalten, mit welchem der experimentell gefundene Wert zu vergleichen ist (δ muss hierbei immer sehr klein sein).

Es soll bei $m = 0{\cdot}98$ z. B. für $c_{2_x} = h$ gefunden werden ungefähr $c_{2_v} - \frac{105}{2}R = k - \frac{411}{8}R$. Für 18 gr H_2O ist $k = 6$ (bei einem dreiatomigen Gase ist nämlich für 1 g-Mol. k nahezu $= 6$[1]), $R = 2$, somit $h = 6 - 103 = -97$ Kalorien. Für 1 gr H_2O wird deshalb bei $m = 0{\cdot}98$, h ungefähr $= -5{\cdot}4$ Kalorien.

Die Grösse r soll bei $m = 0{\cdot}98$ gefunden werden $=$ ungefähr $2{\cdot}1 \times \frac{2}{18} \times 638{\cdot}2$ für 1 gr H_2O, d. h. $=$ ungefähr 149 Kalorien.

VII.

Von grossem Interesse ist die Betrachtung des Verlaufs der Isenergen und Adiabaten beim kritischen Punkte, welche Betrachtung jetzt nach den vorhergehenden Rechnungen ausserordentlich erleichtert ist.

Aus $$dE = (c_x - p\vartheta_x)\,dt + \varrho\,dx$$[2])

geht sogleich hervor ($x =$ der in 1 gr enthaltene Dampf):

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_e = -\frac{c_x - p\vartheta_x}{\varrho}.$$

Nehmen wir bei $T = T_1$ die beiden Grenzwerte $x = 0$ und $x = 1$, so kann geschrieben werden:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{e_{x=0,1}} = -\frac{c_{1,2_x} - p\vartheta_{1,2_x}}{\varrho} = -\frac{c_{1,2_v} \mp 63R\cdot\frac{1}{\delta} + p_1 9\frac{R}{p_1}\cdot\frac{1}{\delta}}{{}^3/_2 R T_1 \cdot \delta} =$$

$$= -\frac{c_{1,2_v} \mp 54R\cdot\frac{1}{\delta}}{{}^3/_2 R T_1 \cdot \delta} = \mp\frac{36}{T_1}\cdot\frac{1}{\delta^2} = \mp\infty^2.$$

Beim kritischen Punkte ist x unbestimmt und kann man sich für x alle Werte von $x = 0$ bis $x = 1$ denken. Bei einer unendlich geringen Temperaturerniedrigung jedoch wird für x sofort nur einer dieser un-

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 667.

[2]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 29.

endlich vielen Werte gefunden werden, je nach der Natur des Prozesses. Da nun bei isenergischer Temperaturerniedrigung die Grösse x gleichviel zunimmt (Verdampfung), wenn $x=0$ als Anfangspunkt gewählt wird, wie x abnimmt (Kondensation), wenn $x=1$ als Anfangspunkt genommen wird (ist doch $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\varepsilon_{x=0}} : \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\varepsilon_{x=1}} = -1$), so muss notwendig $x=\frac{1}{2}$ werden bei unendlich kleiner Temperaturabnahme.

Diese Linie gleicher Dampfmasse ist die einzige, wo bei $T=T_1$, $\left(\frac{dv}{dt}\right)_x = \theta_x$ einen endlichen Wert erhält. Denn bei der kritischen Temperatur ist, da $y=\frac{v_2'-b'}{v_1'-b'}=1+\delta$, $z=\frac{v_1'-b'}{b'}=2-\delta+\frac{4}{5}\delta^2$:

$$v_1'=v_k'(1-\tfrac{1}{3}\delta+\tfrac{4}{15}\delta^2);\quad v_2'=v_k'(1+\tfrac{1}{3}\delta-\tfrac{1}{15}\delta^2),$$

somit

$$v'=(1-x)v_1'+xv_2'=v_x'\{(1-x)(1-\tfrac{1}{3}\delta+\tfrac{4}{15}\delta^2)+x(1+\tfrac{1}{3}\delta-\tfrac{1}{15}\delta^2)\},$$

folglich

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_x=\frac{v_k'-v'}{T_1-T}=\frac{v_k'\{(1-x)(\frac{1}{3}\delta-\frac{4}{15}\delta^2)-x(\frac{1}{3}\delta-\frac{1}{15}\delta^2)\}}{T_1\cdot\frac{1}{2}\delta^2}=$$

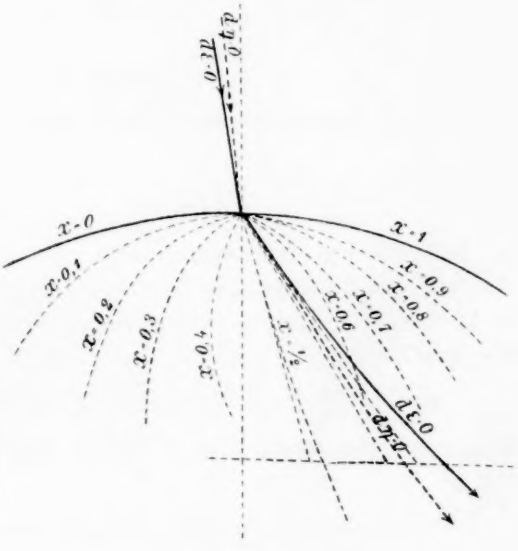
$$=\frac{v_k'}{T_1}\left\{\left(1-x\right)\left(24\cdot\frac{1}{\delta}-\frac{96}{5}\right)-x\left(24\cdot\frac{1}{\delta}-\frac{24}{5}\right)\right\}=$$

$$=\frac{v_k'}{T_1}\left\{\frac{24}{\delta}(1-2x)-\frac{24}{5}(4-5x)\right\};$$

und dieses ist nur dann endlich, wenn

$$x=\frac{1}{2}\left(=-\frac{36}{5}\frac{v_k'}{T_1}\right).$$

Bei allen anderen Werten von x ist $\left(\frac{dv}{dt}\right)_x=\infty$, und berühren also im kritischen Punkt alle diese Linien die Grenzlinie. Nur die Linie $x=\frac{1}{2}$ berührt dieselbe nicht und verläuft, wie nebenstehende Figur zu erkennen giebt.



Wir sahen, dass $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ beim kritischen Punkte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ variiert, je nachdem daselbst für x die Werte von 0 bis 1 gedacht werden. Die Grösse $\left(\frac{dv}{dt}\right)_s$ hat jedoch bei $T=T_1$ einen endlichen Wert. Es ist nämlich auch:

$$dE = c_v' dt + \frac{\varrho}{u} dv \text{ [1]},$$

deshalb $\left(\frac{dv}{dt}\right)_s = -\frac{c_v'}{\varrho : u}$, oder bei $T=T_1$:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_s = -\frac{c_v + 36R}{T_1 \pi_1 - p_1} = -\frac{c_v + 36R}{6p_1}.$$

Dieser endliche Wert ist aber nicht identisch mit demjenigen von $\left(\frac{dv}{dt}\right)_{x=1/2} = -\frac{36}{5}\frac{v_k'}{T_1} = -\frac{27}{10}\frac{R}{p_1}$. Bei Wasser ist für 1 g-Mol $c_v = k + \frac{9}{8}R = 6 + \frac{9}{8}R = 3R + \frac{9}{8}R = 4R$ ungefähr, so dass dann $\left(\frac{dv}{dt}\right)_s = -\frac{40R}{6p_1} = -\frac{20}{3}\frac{R}{p_1}$ gefunden wird. Die Isenerge bildet daher mit einer der p-Axe parallelen Gerade einen grösseren Winkel wie die Linie $x = \frac{1}{2}$ (siehe die Figur). Doch wird bei einer unendlich geringen Temperaturerniedrigung x sofort $= \frac{1}{2}$ werden, denn bei anderen Werten von x wird $\left(\frac{dv}{dt}\right)_x$, wie wir oben sahen, sofort $=\infty$, und niemals endlich wie bei $\left(\frac{dv}{dt}\right)_s$ der Fall ist.

Aus $$dE = c_v dt + l dv$$

geht hervor, dass ausserhalb der Grenzlinie:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_s = -\frac{c_v}{l} = -\frac{c_v}{6p_1}$$

bei der kritischen Temperatur.

Wir sehen somit, dass beim kritischen Punkte die Isenerge beim Eintritt in die Sättigungskurve eine Ablenkung nach rechts erleidet.

Denn bei gleichem Nenner ist der Zähler $c_v + 36R$ grösser als der Zähler c_v. Bei Wasser, wo $c_v = 4R$ ungefähr, ist $\left(\frac{dv}{dt}\right)_s$ bei $T=T_1$

[1] Die Thermodynamik in der Chemie, S. 29 u. 30.

ausserhalb der Grenzlinie 10 mal kleiner als innerhalb derselben, nämlich $= -\frac{2}{3}\frac{R}{p_1}$ (siehe die Figur).

Auch an anderen Punkten der Grenzlinie werden die Isenergen eine ähnliche Ablenkung erfahren.

VIII.

Zur Bestimmung der Adiabate bei $T = T_1$ schreiben wir:

$$dQ = c_x\,dt + r\,dx,$$

aus welcher Gleichung hervorgeht:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_\eta = -\frac{c_x}{r}.$$

Nehmen wir wiederum bei $T = T_1$ die beiden Grenzwerte $x = 0$ und $x = 1$, so wird:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\eta\,x=0,1} = -\frac{c_{1,2_x}}{r} = -\frac{c_{1,2_v} + 63\,R\cdot\frac{1}{\delta}}{\frac{7}{4}\,R\,T_1\cdot\delta} = \mp\frac{36}{T_1}\cdot\frac{1}{\delta^2} = \mp\infty^2.$$

Auch $\left(\frac{dx}{dt}\right)_\eta$ variiert somit bei $T = T_1$ zwischen $-\infty$ und $+\infty$, je nachdem daselbst für x die Werte von 0 bis 1 gedacht werden. Wiederum wird, wie leicht ersichtlich, bei einer unendlich geringen Temperaturerniedrigung $x = \frac{1}{2}$ werden.

Für $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta$ finden wir aus

$$dQ = c_v'\,dt + \frac{r}{u}\,dv\,^1)$$

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta = -\frac{c_v'}{r:u} = -\frac{c_v + 36\,R}{T_1\,\pi_1} = -\frac{c_v + 36\,R}{7\,p_1}.$$

Da bei der Isenerge gefunden ist $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\varepsilon = -\frac{c_v'}{\varrho:u}$, und da $\varrho < r$, so wird auch innerhalb der Grenzlinie die Isenerge weniger steil verlaufen wie die Adiabate im nämlichen Punkt. Bei H_2O wird bei $T = T_1$ $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta = -\frac{40}{7}\frac{R}{p_1}$ gefunden, $= \frac{6}{7}$ des Wertes für $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\varepsilon$.

[1]) Die Thermodynamik in der Chemie, S. 29 u. 30.

Aus $$dQ = c_v dt + l_v dv$$
geht hervor, dass ausserhalb der Grenzlinie
$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta = -\frac{c_v}{l_v} = -\frac{c_v}{7p_1}$$
bei der kritischen Temperatur.

Auch die Adiabate erfährt somit bei der kritischen Temperatur eine Ablenkung nach rechts.

Bei Wasser ist $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta$ an der Aussenseite der Grenzlinie wiederum 10-mal kleiner als an der Innenseite, nämlich $= -\frac{4}{7}\frac{R}{p_1}$. Auch ist $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\eta$ wiederum $= \frac{6}{7}$ des Wertes von $\left(\frac{dv}{dt}\right)_\varepsilon$ an der Aussenseite der Grenzlinie.

Es versteht sich, dass auch an anderen Punkten der Sättigungskurve die Adiabaten eine ähnliche Ablenkung erfahren werden.

In obenstehender Figur ist durch punktierte Linien der Verlauf der Adiabate ausserhalb und innerhalb der Grenzlinie angedeutet.

Middelburg, 14. April 1893.

Nachtrag. Vorliegende Abhandlung war schon zum Druck abgefertigt, als Herr M. C. Raveau mir gütigst einen Separatabzug seiner Originalabhandlung[1]) zusandte.

Auf ganz anderem Wege als in der meinigen gelangt dieser französische Gelehrte zu den Schlüssen im 7. und 8. Teil derselben. Auch er findet, dass die Linie $x = \frac{1}{2}$ die einzige der Linien gleicher Dampfmasse ist, welche die Sättigungskurve im kritischen Punkte nicht berührt; und dass die Adiabaten daselbst gebrochen werden.

Wie ich oben ausführlich dargethan habe, gilt dieser Satz gleichfalls für die Isenergen.

[1]) Journ. de Phys. (3) **1**, 461. 1892.

23. Mai 1893.

Über den Einfluss der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosäuren.

Von

A. Hantzsch und **A. Miolati.**

Wie rein chemische Untersuchungen[1]) innerhalb der Gruppe der Oxime ergeben haben, ist bei asymmetrischen Oximen von der Strukturformel $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C=N.OH$ die Natur der mit R_1 und R_2 bezeichneten Radikale erstens von grossem Einfluss auf die Beständigkeit bezw. Existenz der beiden stereoisomeren Konfigurationen

$$\begin{matrix}R_1-C-R_2\\ \|\\ HO-N\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R_1-C-R_2\\ \|\\ N-OH\end{matrix};$$

sie ist zweitens aber auch von grossem Einfluss auf die intramolekularen Reaktionen bei Oximen von analoger Konfiguration, d. i. auf die absolute Entfernung der bei diesem Vorgang innerhalb der Molekel miteinander in Wirkung tretenden Gruppen. So werde daran erinnert, dass die sogen. Synaldoxime in Form ihrer Acetate gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix}R-C-H\\ \|\\ N-OAc\end{matrix} = \begin{matrix}R-C\\ \|\!|\\ N\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ |\\ OAc\end{matrix}$$

nahezu spontan in Nitrile übergehen, wenn $R=CH_3$ oder allgemein C_nH_{2n+1}; dass der Vorgang sich etwas verlangsamt, wenn $R=C_4H_3S$; dass dies noch mehr der Fall ist, wenn $R=C_6H_5$, dass der Prozess endlich gar nicht mehr von selbst verläuft, wenn $R=COOH$ oder $CH_2.COOH$.

Ganz analog steht es mit den gegenseitigen Beziehungen zwischen gewissen Ketoximsäuren und ihren durch intramolekulare Abspaltung von Wasser erzeugten laktonartigen Anhydriden, den Oxazolonen. Der Vorgang

$$\begin{matrix}R-C.CH_2.COOH\\ \|\\ N-OH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R-C.CH_2.CO\\ \|\quad\ |\\ N\!-\!\!-O\end{matrix} + HOH$$

vollzieht sich wiederum leichter, wenn $R=CH_3$, und schwieriger, wenn

[1]) A. Hantzsch, Berl. Ber. 25, 2164.

$R = C_6H_5$; d. i. Methyloxazolon erweist sich bei den Versuchen zur Aufspaltung seines Ringes widerstandsfähiger als Phenyloxazolon; ebenso ergab sich aus der Untersuchung des Zustandes der inneren Anhydride der Methyl- und Phenylglyoximkarbonsäure, d. i. des Methyloximidoxazolons und des Phenyloximidoxazolons

$$\begin{array}{l} CH_3 - C.CNOH.CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad\;\; N \text{———} O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - C.CNOH.CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad\;\; N \text{———} O \end{array}$$

in wässeriger Lösung, dass hierbei zwar beide Anhydride partiell zu den entsprechenden Glyoximkarbonsäuren aufgespalten werden, dass dieser Gleichgewichtszustand aber unter gleichen Bedingungen beim Phenylderivat schon nach einem Tag, beim Methylderivat erst nach drei Tagen erreicht wird[1]). Setzt man schliesslich in beiden Fällen für $R = H$ oder $COOH$, so ist bei den so resultierenden Verbindungen: β-Oximidopropionsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ und Oximidobernsteinsäure $COOH.CNOH.CH_2.COOH$, sowie Dioximidopropionsäure $H.CNOH.CNOH.COOH$ und Dioximidobernsteinsäure $COOH.CNOH.CNOH.COOH$ jede Neigung zur Anhydridbildung verschwunden: die Säuren existieren unter allen Umständen nur im freien Zustande.

Auf Grund derartiger, an den verschiedensten Oximen gemachten Beobachtungen liessen sich die betreffenden Radikale hinsichtlich ihrer begünstigenden oder hemmenden Wirkung auf diese meist unter Wasserausscheidung verlaufenden intramolekularen Zersetzungen in einer Skala anordnen[2]), von welcher hier nur hervorgehoben werde, dass danach die Alkoholradikale, am äussersten Ende derselben stehend, derartige Reaktionen am meisten begünstigen.

Die bisherigen Untersuchungen trugen allerdings vorwiegend einen qualitativen Charakter, und die erwähnte Skala basierte mehr auf Schätzung als auf zahlenmässigem Vergleich der Wirksamkeit der Radikale. Genauere quantitative Messungen haben uns indes bereits über den Einfluss der Alkoholradikale bei den α-Oximidosäuren von der allgemeinen Konfiguration $C_nH_{2n+1} - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - COOH$ unterrichtet[3]): während das Molekulargewicht der Alkyle regelmässig stieg, nahmen die Affinitätskonstanten periodisch ab und zu, mit immer kleiner werdenden

[1]) A. Hantzsch und A. Miolati, diese Zeitschr. **10**, 28 u. 30.
[2]) A. Hantzsch, Berl. Ber. **25**, 2168.
[3]) A. Hantzsch und A. Miolati, diese Zeitschr. **10**, 10.

Differenzen: d. i. die absolute Entfernung zwischen Karboxyl und Oximhydroxyl änderte sich jedesfalls in demselben Sinne.

Ähnliche Untersuchungen haben wir nunmehr auch auf β- und γ-Oximidosäuren ausgedehnt, wobei nur die Natur dieser Substanzen eine andere Untersuchungsmethode erforderte. β-Oximidosäuren $R-CNOH.CH_2.COOH$ und γ-Oximidosäuren $R-CNOH.CH_2.CH_2.COOH$ bestehen eben, wie erwähnt, häufig überhaupt nicht im freien Zustande, sondern in Form der inneren Anhydride. Daher konnte der Einfluss der Kohlenwasserstoffradikale auf die Konfiguration und damit indirekt auf die Entfernung zwischen den beiden Hydroxylen nicht durch die Leitfähigkeit bestimmt werden; es musste vielmehr der Vorgang der inneren Anhydrierung quantitativ verfolgt und bei verschiedenen Säuren von analoger Konstitution und Konfiguration verglichen werden. Die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen Abspaltung oder Aufnahme von Wasser, d. i. der Bildung der offenen Säuren aus den inneren Anhydriden oder des umgekehrten Vorganges ergab hierbei zugleich Anhaltepunkte dafür, wie die absolute Konfiguration durch die Natur der Kohlenwasserstoffreste beeinflusst wird; sie wurde in gewissem Sinne zu einem Mass der durch das betreffende Radikal veränderten intramolekularen Distanzen zwischen den miteinander reagierenden Wasserresten.

Diese Beziehungen zwischen β- und γ-Oximidosäuren und den Oxazolonen, also z. B.

$$\begin{array}{l} R-C.CH_2.COOH \\ \quad\| \\ \quad N-OH \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} R-C.CH_2.CO \\ \quad\| \qquad\quad | \\ \quad N\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-O \end{array} + HOH$$

erinnern durchaus an die Beziehungen zwischen γ- und δ-Oxysäuren und den Laktonen, welche für eine Reihe der ersteren bereits von Hjelt und von Henry quantitativ verfolgt worden sind. Hier wie dort liessen sich diese Erscheinungen auf zweierlei Art untersuchen; entweder, wie Henry[1]) bei den Laktonen verfuhr, durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich die inneren Anhydride durch Alkali zu Salzen der offenen Säuren aufspalten; oder umgekehrt, analog dem Vorgange von Hjelt[2]), durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich die aus den Salzen in Freiheit gesetzten Säuren freiwillig anhydrisieren.

Wir haben uns indes aus verschiedenen Gründen nur der ersteren Methode bedient. Die Versuche mit den inneren Anhydriden von

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 96.

[2]) Berl Ber. **24**, 1236 und **25**, 3173.

$R = C_6H_5$; d. i. Methyloxazolon erweist sich bei den Versuchen zur Aufspaltung seines Ringes widerstandsfähiger als Phenyloxazolon; ebenso ergab sich aus der Untersuchung des Zustandes der inneren Anhydride der Methyl- und Phenylglyoximkarbonsäure, d. i. des Methyloximidoxazolons und des Phenyloximidoxazolons

$$\begin{array}{l} CH_3 - C.CNOH.CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad\;\; N \text{———} O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - C.CNOH.CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad\;\; N \text{———} O \end{array}$$

in wässeriger Lösung, dass hierbei zwar beide Anhydride partiell zu den entsprechenden Glyoximkarbonsäuren aufgespalten werden, dass dieser Gleichgewichtszustand aber unter gleichen Bedingungen beim Phenylderivat schon nach einem Tag, beim Methylderivat erst nach drei Tagen erreicht wird[1]). Setzt man schliesslich in beiden Fällen für $R = H$ oder $COOH$, so ist bei den so resultierenden Verbindungen: β-Oximidopropionsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ und Oximidobernsteinsäure $COOH.CNOH.CH_2.COOH$, sowie Dioximidopropionsäure $H.CNOH.CNOH.COOH$ und Dioximidobernsteinsäure $COOH.CNOH.CNOH.COOH$ jede Neigung zur Anhydridbildung verschwunden: die Säuren existieren unter allen Umständen nur im freien Zustande.

Auf Grund derartiger, an den verschiedensten Oximen gemachten Beobachtungen liessen sich die betreffenden Radikale hinsichtlich ihrer begünstigenden oder hemmenden Wirkung auf diese meist unter Wasserausscheidung verlaufenden intramolekularen Zersetzungen in einer Skala anordnen[2]), von welcher hier nur hervorgehoben werde, dass danach die Alkoholradikale, am äussersten Ende derselben stehend, derartige Reaktionen am meisten begünstigen.

Die bisherigen Untersuchungen trugen allerdings vorwiegend einen qualitativen Charakter, und die erwähnte Skala basierte mehr auf Schätzung als auf zahlenmässigem Vergleich der Wirksamkeit der Radikale. Genauere quantitative Messungen haben uns indes bereits über den Einfluss der Alkoholradikale bei den α-Oximidosäuren von der allgemeinen Konfiguration $\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} - C - COOH \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\;\; N - OH \end{array}$ unterrichtet[3]): während das Molekulargewicht der Alkyle regelmässig stieg, nahmen die Affinitätskonstanten periodisch ab und zu, mit immer kleiner werdenden

[1]) A. Hantzsch und A. Miolati, diese Zeitschr. **10**, 28 u. 30.
[2]) A. Hantzsch, Berl. Ber. **25**, 2168.
[3]) A. Hantzsch und A. Miolati, diese Zeitschr. **10**, 10.

Differenzen: d. i. die absolute Entfernung zwischen Karboxyl und Oximhydroxyl änderte sich jedesfalls in demselben Sinne.

Ähnliche Untersuchungen haben wir nunmehr auch auf β- und γ-Oximidosäuren ausgedehnt, wobei nur die Natur dieser Substanzen eine andere Untersuchungsmethode erforderte. β-Oximidosäuren $R-CNOH.CH_2.COOH$ und γ-Oximidosäuren $R-CNOH.CH_2.CH_2.COOH$ bestehen eben, wie erwähnt, häufig überhaupt nicht im freien Zustande, sondern in Form der inneren Anhydride. Daher konnte der Einfluss der Kohlenwasserstoffradikale auf die Konfiguration und damit indirekt auf die Entfernung zwischen den beiden Hydroxylen nicht durch die Leitfähigkeit bestimmt werden; es musste vielmehr der Vorgang der inneren Anhydrierung quantitativ verfolgt und bei verschiedenen Säuren von analoger Konstitution und Konfiguration verglichen werden. Die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen Abspaltung oder Aufnahme von Wasser, d. i. der Bildung der offenen Säuren aus den inneren Anhydriden oder des umgekehrten Vorganges ergab hierbei zugleich Anhaltepunkte dafür, wie die absolute Konfiguration durch die Natur der Kohlenwasserstoffreste beeinflusst wird; sie wurde in gewissem Sinne zu einem Mass der durch das betreffende Radikal veränderten intramolekularen Distanzen zwischen den miteinander reagierenden Wasserresten.

Diese Beziehungen zwischen β- und γ-Oximidosäuren und den Oxazolonen, also z. B.

$$\begin{array}{l} R-C.CH_2.COOH \\ \quad\| \\ \quad N-OH \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} R-C.CH_2.CO \\ \quad\| \quad\quad | \\ \quad N\!\!-\!\!-\!\!-O \end{array} + HOH$$

erinnern durchaus an die Beziehungen zwischen γ- und δ-Oxysäuren und den Laktonen, welche für eine Reihe der ersteren bereits von Hjelt und von Henry quantitativ verfolgt worden sind. Hier wie dort liessen sich diese Erscheinungen auf zweierlei Art untersuchen; entweder, wie Henry[1]) bei den Laktonen verfuhr, durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich die inneren Anhydride durch Alkali zu Salzen der offenen Säuren aufspalten; oder umgekehrt, analog dem Vorgange von Hjelt[2]), durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich die aus den Salzen in Freiheit gesetzten Säuren freiwillig anhydrisieren.

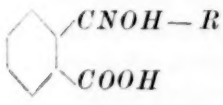
Wir haben uns indes aus verschiedenen Gründen nur der ersteren Methode bedient. Die Versuche mit den inneren Anhydriden von

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 96.

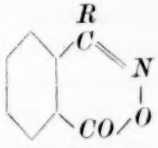
[2]) Berl Ber. **24**, 1236 und **25**, 3173.

β-Oximidosäuren scheiterten allerdings an der überaus grossen Empfindlichkeit des Methyl- und Phenyloxazolons gegen Alkali, welche bereits in den oben angeführten Thatsachen angedeutet wurde. Diese Substanzen, welche schon in wässriger Lösung partiell aufgespalten werden, werden durch Alkali selbst in grösster Verdünnung so rasch in die Salze der β-Oximidosäuren verwandelt, dass dieser Vorgang fast den Charakter einer glatten Neutralisation annahm und auch die annähernde Bestimmung der Geschwindigkeit unmöglich machte.

Die Versuche mussten sich daher auf die Anhydrisierung von γ-Oximidosäuren beschränken, aber auch hier nur auf eine bestimmte Gruppe derselben. Die einfachsten fetten Repräsentanten, deren Typus das Oxim der Lävulinsäure $CH_3.CNOH.CH_2.CH_2.COOH$ ist, anhydrisieren sich gar nicht, und mussten deshalb ebenfalls ausser Betracht bleiben. Sehr geeignete Versuchsobjekte aber fanden sich endlich bei den aromatischen γ-Oximidosäuren von der Strukturformel



bezw. deren Anhydriden



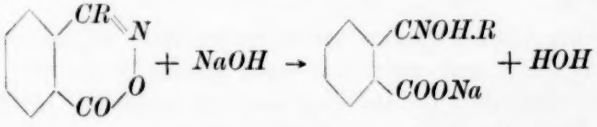
Gerade umgekehrt bestehen hier diese letzteren ausschliesslich im freien Zustande, welcher Gegensatz zum Oxim der Lävulinsäure jedenfalls dadurch bedingt ist, dass bei jenen die Gruppen $CNOH$ und $COOH$ an den Benzolring gebunden und deshalb in „maleïnoider" Stellung fixiert sind, während sie sich bei diesem in die begünstigtere fumaroïde Gegenstellung begeben können. Wenn das für $R = H$ resultierende erste Glied auch hier eine Ausnahme macht, d. i. wenn das Oxim der Phthalaldehydsäure $C_6H_4<^{CNOH-H}_{COOH}$ im freien Zustande besteht, so wird dies, wie in anderen Fällen, dadurch erklärt, dass für die Gruppe $CNOH—H$ die Konfiguration $-\overset{\|}{C}-H$ begünstigter ist, während die Gruppe $\overset{\|}{N}-OH$

$CNOH—CxHy$ in der entgegengesetzten Gruppierung $-C-CxHy$ $\overset{\|}{HO-N}$ stabiler ist. Deshalb anhydrisiert sich das Oxim der Phthalaldehydsäure $C_6H_4<^{H}_{COOH}{}^{C=N-OH}$ eben auch nicht unter Bildung eines Oximanhydrids, sondern unter Bildung des Nitrils $C_6H_4<^{CN}_{COOH}$, während die alky-

lierten Verbindungen infolge ihrer entgegengesetzten Konfiguration $C_6H_4<\overset{R}{\underset{COOH}{C=N}}>OH$ zu den erwähnten laktonartigen Substanzen führen.

Diese Oximanhydride der Acetophenon-, Propiophenon-Karbonsäure u. s. w. lassen sich ferner als Glieder einer homologen Reihe sehr bequem darstellen: man kondensiert zunächst Phthalsäureanhydrid mit einem Fettsäureanhydrid unter Zusatz von fettsaurem Natron [1]) und behandelt die aus den intermediär gebildeten Dikarbonsäuren $C_6H_4<^{CO.CHR.COOH}_{COOH}$ hervorgegangenen Monokarbonsäuren $C_6H_4<^{CO.CH_2R}_{COOH}$ mit Hydroxylamin, wobei die inneren Anhydride der Oxime $C_6H_4<^{CNOH.CH_2R}_{COOH}$ entstehen [2]).

Wegen der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in kaltem Wasser konnte die Aufspaltungsgeschwindigkeit durch Natron nicht in wässriger, sondern nur in alkoholischer Lösung untersucht werden. Man gewann so auch den Vorteil, eine Störung des Vorganges durch Autokatalyse, wie sie von Henry und Collan [3]) beobachtet worden ist, auszuschliessen und den hier sehr rasch verlaufenden Prozess etwas zu verlangsamen. Die Messungen wurden wie von Henry bei 25° und in $^1/_{200}$-Normallösungen ausgeführt: Zu 190 ccm einer $^1/_{190}$-Normallösung von Oximanhydrid in 90prozentigem Alkohol wurden 10 ccm einer $^1/_{10}$-normalen Lösung von alkoholischem Natriumhydrat hinzugefügt; vom Augenblicke des Mischens an wurde gezählt; nach bestimmten Minuten wurden je 20 ccm der Lösung herauspipettiert und unter Hinzufügen von zwei Tropfen einer Lösung von Phenolphthaleïn als Indikator mit $^1/_{100}$-normal Salzsäure möglichst rasch bis zur Entfärbung titriert. Der Prozess



entspricht als Vorgang zweiter Ordnung bei Anwesenheit gleichmolekularer Mengen der reagierenden Stoffe der bekannten Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = C.(A-x)^2;$$

[1]) Gabriel und Michael, Berl. Ber. **10**, 1552; **11**, 1013 u. a.
[2]) Gabriel, Berl. Ber. **16**, 1995.
[3]) Collan, diese Zeitschrift **10**, 136.

deren Integration, wenn für $t = 0$ auch $x = 0$ wird, als Ausdruck der Geschwindigkeitskonstante ergiebt

$$Ac = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A - x},$$

wobei A die ursprünglich vorhandenen, x die nach t Minuten umgewandelten Stoffmengen bedeutet. Da nach Übereinkunft als chemische Masseneinheit die in der Normallösung enthaltene Gewichtsmenge angenommen, also für Normallösungen $A = 1$ gesetzt wird, so ist im vorliegenden Falle, in dem mit $^1/_{200}$-Normallösungen gearbeitet werden musste, $A = 0{\cdot}005$.

Die Geschwindigkeit der Aufspaltung dieser Oxazolone war auch unter diesen Umständen noch etwa zehn mal so gross, als die Sprengungsgeschwindigkeit der Laktone. Selbst von den relativ widerstandsfähigsten Oxazolonen waren bereits nach einer Minute ca. 40 %, von den unbeständigsten aber über 80 % der Gesamtmenge umgewandelt. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass die Einzelbeobachtungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind und bisweilen nicht unerheblich voneinander abwichen, also unscharf stimmende Geschwindigkeitskonstanten ergaben. Denn da die Aufspaltung sich so rapid vollzieht, und die Zeit bis zur Vollendung des Prozesses selbst bei der grossen Verdünnung in der Regel nur etwa 15 Minuten beträgt, so werden die Fehler durch die beim Titrieren verbrauchte, nicht mit in Rechnung zu bringende Zeit ziemlich beträchtlich; desgleichen dadurch, dass infolge der Geschwindigkeit des Anfangsumsatzes die nach einigen Minuten noch vorhandene und zu titrierende Menge des freien Alkalis sehr gering wird, so dass beispielsweise im günstigsten Falle eine Minute nach dem Augenblicke der Mischung nur noch 0·3 mg freies Natron vorhanden ist.

Immerhin sind die Durchschnittswerte von recht befriedigender Übereinstimmung. Sie sind meist aus einer ganzen Reihe von Einzelbestimmungen abgeleitet. Die Resultate der nun folgenden Tabellen sollen erst am Schluss diskutiert werden.

1. Inneres Anhydrid des Oxims der Acetylbenzoësäure

(Methyl-Anhydrid) $C_6H_4 \begin{cases} CCH_3 = N \\ CO \text{———} O \end{cases}$

wurde nach Gabriel und Michael[1]) aus Phthalylessigsäure dargestellt

[1]) Berl. Ber. **16**, 1993.

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
2	0·0032432	0·0017568	1·8419	0·9210
4	0·0041667	0·0008333	5·0002	1·2501
6	0·0043502	0·0006498	6·6949	1·1158
8	0·0045437	0·0004563	9·9571	1·2446
10	0·0046528	0·0003472	13·4010	1·3401
12	0·0046971	0·0003027	15·5180	1·2932
14	0·0047321	0·0002679	17·6670	1·2619
16	0·0047619	0·0002381	20·0305	1·2519

Mittel = 1·2098.

2. Versuchsreihe.

1	0·0024058	0·0025942	0·9274	0·9274
2	0·0032738	0·0017262	1·8966	0·9484
3	0·0036856	0·0013144	2·8040	0·9347
4	0·0040774	0·0009226	4·4195	1·1049
5	0·0042550	0·0007440	5·7189	1·1438
6	0·0044097	0·0005903	7·4707	1·2437
8	0·0045437	0·0004563	9·9571	1·2446
10	0·0046428	0·0003572	13·0003	1·3000

Mittel = 1·1060.

3. Versuchsreihe.

1	0·0023761	0·0026239	0·9055	0·9055
2	0·0033384	0·0016616	2·0091	1·0046
3	0·0036211	0·0013789	2·6260	0·8753
4	0·0039187	0·0010813	3·6240	0·9060
5	0·0041122	0·0008978	4·5804	0·9161
6	0·0043601	0·0006399	6·8142	1·1357
7	0·0044296	0·0005704	7·7655	1·1093
10	0·0046627	0·0003373	13·8240	1·3824

Mittel = 1·0294.

Mittel aus den 3 Reihen: Ac = 1·1151.

2. Inneres Anhydrid des Oxims der Propionylbenzoësäure (Äthyl-Anhydrid) $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C.C_2H_5 = N \\ \qquad\qquad\quad | \\ CO\text{———}O \end{array}\right.$ war bisher noch nicht bekannt; es wurde aus o-Propiophenonkarbonsäure und alkalischer Hydroxylaminlösung erhalten, durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt und bildet, wie alle seine Verwandten, kleine weisse Nädelchen; es ist nur in heissem Alkohol leicht löslich. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe gelöst, von Ammoniak aber nicht aufgenommen. Schmelzpunkt 113—114°.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C = 68·56 %	68·20 %
H = 5·14 „	5·30 „
N = 8·00 „	8·16 „

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0·0021479	0·0028521	0·7531	0·7531
2	0·0028919	0·0021081	1·3719	0·6859
3	0·0035566	0·0014434	2·4640	0·8213
4	0·0037699	0·0012301	3·0647	0·7662
5	0·0039832	0·0010168	3·9173	0·7834
6	0·0040824	0·0009176	4·4488	0·7413
8	0·0042758	0·0007242	5·9043	0·7380
10	0·0044147	0·0005853	7·5430	0·7543
11	0·0044643	0·0005357	8·3336	0·7576
14	0·0045645	0·0004355	10·7010	0·7643
16	0·0046280	0·0003720	12·4405	0·7774

Mittel = 0·7584.

2. Versuchsreihe.

1	0·0022270	0·0027730	0·8032	0·8032
2	0·0027334	0·0022666	1·2078	0·6039
3	0·0034180	0·0015820	2·1601	0·7200
4	0·0037054	0·0012946	2·8622	0·7156
5	0·0038990	0·0011010	3·5410	0·7082
6	0·0041667	0·0008333	4·9999	0·8333
11	0·0044296	0·0005704	7·7655	0·7060

Mittel = 0·7272.

3. Versuchsreihe.

1	0·0020780	0·0029220	0·7113	0·7113
2	0·0027233	0·0022767	1·1962	0·5981
3	0·0034697	0·0015304	2·2900	0·7633
4	0·0037200	0·0012800	2·9070	0·7269
5	0·0039409	0·0010591	3·7331	0·7466
6	0·0042806	0·0007194	4·7361	0·7893
9	0·0043651	0·0006349	6·8752	0·7638

Mittel = 0·7285

Mittel aus den 3 Reihen Ac = 0·7380.

3. Inneres Anhydrid des Oxims der *n*-Butyrylbenzoësäure (normal Propyl-Anhydrid) $C_6H_4\begin{cases}C(CH_2CH_2CH_3):N\\ \quad\quad\quad\

umgangen, indem das Produkt der Einwirkung von *n*-Buttersäureanhydrid auf Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumbutyrat erst mit konzentriertem Kali gekocht und dann mit Hydroxylaminlösung erwärmt wurde. Das beim Ansäuern zuerst als halbfestes Öl niederfallende rohe Oxim wurde durch vorsichtiges Ausfällen aus eisessigsaurer und schliesslich aus alkoholischer Lösung mit Wasser in langen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 60° erhalten, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind und im Gegensatze zu den niedrigeren Homologen auch von heissem Wasser merklich aufgenommen werden.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
$N = 7{\cdot}40\%$	$7{\cdot}49\%$

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0·0019148	0·0030852	0·6206	0·6206
2	0·0028622	0·0021378	1·3388	0·6694
3	0·0032640	0·0017360	1·8800	0·6267
4	0·0035615	0·0014385	2·4760	0·6190
5	0·0038403	0·0011517	3·3229	0·6646
6	0·0039880	0·0010120	3·9412	0·6568
8	0·0041912	0·0008088	5·4668	0·6833
9	0·0043105	0·0006895	6·2520	0·6724
10	0·0043552	0·0006448	6·7000	0·6700
12	0·0044991	0·0005009	8·9875	0·6489

Mittel = 0·6532.

2. Versuchsreihe.

1	0·0019802	0·0030198	0·6565	0·6565
2	0·0028424	0·0021576	1·3174	0·6587
4	0·0035665	0·0014335	2·4880	0·6220
5	0·0038492	0·0011508	3·3450	0·6690
6	0·0040080	0·0009920	4·0402	0·6733
8	0·0041816	0·0008184	5·1092	0·6387
9	0·0042758	0·0007242	5·9043	0·6560
10	0·0043254	0·0006746	6·4120	0·6460
11	0·0043849	0·0006151	7·1292	0·6481
12	0·0044172	0·0005828	7·6480	0·6374

Mittel = 0·6506.

Mittel aus den 2 Reihen: $Ac = 0{\cdot}6519$.

4. Inneres Anhydrid des Oxims der Isobutyrylbenzoësäure (Isopropyl-Anhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CH(CH_3)_2:N \\ | \\ CO\text{———}O \end{matrix}\right.$ war auch noch nicht be-

kannt, trotzdem die Isobutyrylbenzoësäure bereits dargestellt war, und zwar aus Isopropylidenphtalid, welches durch Kondensation des Phthalsäureanhydrids entweder mit Brenzweinsäure oder mit Isobuttersäure entsteht. Allein da wir hierbei nur geringe Ausbeute erhielten, haben wir den bei der normalen Verbindung angeführten Weg mit besserem Erfolge eingeschlagen, und das Normal-Buttersäureanhydrid durch Isobuttersäureanhydrid ersetzt. Das auf dieselbe Weise gereinigte Isopropylderivat bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 77—78°.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
$N = 7{\cdot}40\,\%$	$7{\cdot}42\,\%$

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0·0017511	0·0032489	0·5390	0·5390
2	0·0025050	0·0024950	1·0040	0·5020
4	0·0033383	0·0016617	2·0090	0·5018
5	0·0035814	0·0014186	2·5246	0·5049
6	0·0037699	0·0012301	3·0718	0·5120
7	0·0039159	0·0010841	3·6124	0·5161
8	0·0040526	0·0009474	4·2776	0·5347
10	0·0042064	0·0007936	5·3002	0·5300
12	0·0043254	0·0006746	6·4120	0·5344
14	0·0044048	0·0005952	7·4003	0·5282

Mittel = 0·5203.

2. Versuchsreihe.

1	0·0017759	0·0032241	0·5508	0·5508
2	0·0024802	0·0025198	0·9843	0·4922
3	0·0029564	0·0020436	1·4501	0·4834
4	0·0033532	0·0016468	2·0362	0·5091
5	0·0035963	0·0014037	2·5620	0·5124
7	0·0039187	0·0010813	3·6240	0·5177
8	0·0040625	0·0009375	4·3846	0·5480
9	0·0041022	0·0008978	4·5974	0·5108
11	0·0042560	0·0007440	5·7203	0·5200
12	0·0043056	0·0006944	6·2002	0·5167
15	0·0044246	0·0005754	7·6899	0·5123

Mittel = 0·5149.

Mittel aus den 2 Reihen: $Ac = 0{\cdot}5176$.

5. Inneres Anhydrid des Oxims der Phenylacetylbenzoësäure (Benzyl-Anhydrid) $C_6H_4\begin{cases}C.CH_2C_6H_5:N\\ CO\text{———}O\end{cases}$ war bereits aus Benzylidenphthalid[1]) dargestellt worden.

[1]) Berl. Ber. **18**, 1260.

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0·0025398	0·0024702	1·0282	1·0282
2	0·0033399	0·0016601	2·0120	1·0060
3	0·0038496	0·0011504	3·3462	1·1154
4	0·0040873	0·0009127	4·4780	1·1195
5	0·0042014	0·0007986	5·2611	1·0522
6	0·0043353	0·0006647	6·5230	1.0872
7	0·0044314	0·0005686	7·5870	1·0838
8	0·0044742	0·0005258	8·5100	1·0638
9	0·0045242	0·0004758	9·5088	1·0565
10	0·0046032	0·0003968	11·6000	1·1600

Mittel = 1·0773.

2. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0·0025000	0·0025000	1·0000	1·0000
2	0·0033409	0·0016590	2·0138	1·0069
3	0·0037855	0·0012145	3·1173	1·0391
4	0·0040477	0·0009523	4·2501	1·0625
5	0·0042361	0·0007639	5·5450	1·1090
6	0·0043358	0·0006642	6·5280	1·0880
7	0·0044322	0·0005678	7·8060	1·1151
8	0·0044989	0·0005010	8·9802	1·1212
9	0·0045139	0·0004861	9·2860	1·0318
10	0·0045784	0·0004216	10·8590	1·0859

Mittel = 1·0660.

Mittel aus den 2 Reihen: Ac = 1·0717.

6. Inneres Anhydrid des Oxims der *o*-Benzoylbenzoësäure (Phenyl-Anhydrid) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.C_6H_5:N \\ | \\ CO\text{——}O \end{matrix}\right.$ wurde aus *o*-Benzoylbenzoësäure und Hydroxylamin, aber nur in stark alkalischer Lösung, und beim anhaltenden Erwärmen gewonnen. Aus Eisessig und Alkohol krystallisiert es in schön ausgebildeten glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 162°, welche im allgemeinen das Verhalten der alkylierten Verbindungen gegen organische Lösungsmittel sowie gegen Alkali und Ammoniak zeigen.

Ber. für $C_{14}H_9NO_2$	Gefunden
C = 75·31 %	75·22 %
H = 4·05 „	4·18 „
N = 6·30 „	6·27 „

1. Versuchsreihe.

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
2	0·0040824	0·0009176	4·4487	2·2244
4	0·0045883	0·0004117	11·1450	2·7863
6	0·0047024	0·0002976	15·7640	2·6273

Mittel = 2·5460.

2. Versuchsreihe

2	0·0042163	0·0007337	5·3800	2·6900
4	0.0045684	0·0004316	10·5870	2·6467
6	0·0046925	0·0003075	15·2586	2·5431
8	0·0047716	0·0002284	21·3776	2·6722

Mittel = 2·6380.

Mittel aus den 2 Reihen: $Ac = 2{\cdot}5920$.

Gelegentlich werde bemerkt, dass dieses Oximanhydrid zwar nicht durch Phosphorpentachlorid die sogenannte Beckmannsche Umlagerung erfährt, weil hierbei das zur Aufspaltung zum Oxim erforderliche Wasser fehlt, wohl aber durch konzentrierte Schwefelsäure. Aber hierbei lagert sich, ähnlich wie beim Oxim der Benzoylpropionsäure und der Acetessigsäure, die durch Öffnung des Ringes primär entstehende Konfiguration $COOH.C_6H_4-C-C_6H_5$ in die entgegengesetzte $COOH.C_6H_4-C-C_6H_5$
$\quad\quad\quad

Hierbei springt zunächst in die Augen der Unterschied zwischen dem Einflusse des Benzolrestes und dem der Alkoholreste. In Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten Beobachtungen setzt der Ring der γ-Oximidosäureanhydride seiner Sprengung mehr als doppelt so viel Widerstand entgegen, wenn $R = CH_3$, als wenn $R = C_6H_5$. Die Alkoholradikale haben also, wie bereits die qualitativen Untersuchungen auf verwandten Gebieten ergeben hatten, in der That den grössten schützenden Einfluss auf die Stabilität auch dieser Ringe. Der Benzolrest nähert sich schon etwas mehr dem Wasserstoff, da die Geschwindigkeitskonstante der Verbindung $C_6H_4 \begin{cases} CH = N \\ \quad\quad\quad | \\ CO - O \end{cases}$ insofern mit ∞ bezeichnet werden könnte, als sie eben überhaupt nicht zu existieren, sondern sich spontan in die offene Phthalaldoximsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH = N.OH \\ COOH \end{cases}$ zu verwandeln scheint.

Der Unterschied zwischen Phenyl und Methyl tritt auch beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des benzylierten Anhydrids mit denen des methylierten und des äthylierten zu Tage. Der Wert des Methylanhydrids ($Ac = 1{\cdot}12$) ändert sich kaum merklich, wenn, wie beim Benzylderivat, ein Wasserstoffatom durch Phenyl substituiert wird ($Ac = 1{\cdot}07$); er fällt aber nicht unerheblich, wenn dasselbe Wasserstoffatom, wie beim Äthylderivat, durch Methyl ersetzt ist ($Ac = 0{\cdot}74$). Ganz analog verhielt es sich bekanntlich auch mit dem Einflusse von aromatischen und aliphatischen Radikalen innerhalb der Gruppe der α-Ketoximsäuren, wie dies aus dem Vergleich der Leitfähigkeit des Oxims der Brenztraubensäure $CH_3.\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}.COOH$ mit der des analog konfigurierten Oxims der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}.COOH$ hervorging.

Die Molekulargrösse der Alkyle beeinflusst die Aufspaltungsgeschwindigkeit der hier behandelten γ-Oximidosäureanhydride allerdings etwas anders, als die Affinitätskonstanten der α-Oximidosäuren. Während die Affinitätskonstanten mit zunehmendem Molekulargewichte der Alkoholradikale sprungweise abnehmen, zeigt sich bei den ersteren mit zunehmendem Molekulargewicht eine regelmässige Abnahme der Aufspaltungsgeschwindigkeit. Das Alkoholradikal macht also im allgemeinen die vorliegenden ringförmigen Anhydride um so stabiler, je grösser es selbst ist.

Besonders hervorzuheben ist endlich der auf den Einfluss der Isomerie zurückzuführende Unterschied zwischen dem Normalpropyl- und dem Isopropylanhydrid. Die Isopropylgruppe schützt nicht nur mehr als die normale Gruppe, sondern überhaupt mehr als irgend eines der bisher untersuchten Radikale. Ganz dieselbe Erscheinung ist bereits von Hjelt bei den entsprechenden Laktonen beobachtet worden.

Diese Thatsachen können allgemeiner auch so ausgedrückt werden, dass der schützende Einfluss der Alkoholradikale gegenüber der Aufspaltung derartiger Anhydride durch Alkali erstens mit dem Molekulargewichte, zweitens aber auch mit der Zahl der im Alkyl vorhandenen Methylgruppen wächst.

Endlich werde noch daran erinnert, dass diese Erscheinungen wohl stereochemisch so zu deuten sind, dass in den offenen Oximidosäuren mit der Konfiguration $COOH\,C_6H_4 - \underset{\underset{\displaystyle HO - N}{\|}}{C} - R$ durch Veränderung des Radikals R das Oximhydroxyl dem Karboxyl entweder näher oder ferner gerückt wird, und dass eben dadurch umgekehrt die Spannung in den unter Wasseraustritt gebildeten Ringen entweder schwächer oder stärker, also ihre Aufspaltung entweder gehemmt oder beschleunigt wird.

Zürich, im April 1893.

Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle.

Von

Ludwig Boltzmann in München.

Da diese Notiz[1]) so stilisiert ist, als ob darin neues enthalten wäre, so sei nur erinnert, dass die allgemeinste Formel, zu welcher Herr Cornelius S. 406, zwei Zeilen nach Formel (2), gelangt[2]), schon (und zwar fast genau unter Anwendung derselben Bezeichnungsweise) — auf der 1. Seite der bekannten Abhandlung der Herren Kundt und Warburg „Über die spezifische Wärme des Quecksilbergases“[3]) als Formel (1a) angeführt ist. Dieselbe Formel findet sich auch in der neuesten Ausgabe der Clausiusschen Abhandlungen[4]) und sicher noch an manchen anderen Orten.

Es bedarf wohl keines Beweises mehr, dass die Herren Kundt und Warburg nicht glaubten, in der genannten Abhandlung mehr bewiesen zu haben, als sie thatsächlich bewiesen hatten, nämlich dass die so genaue Übereinstimmung der spezifischen Wärme des Quecksilbergases mit dem theoretisch vorausberechneten Werte kaum ein blosser Zufall sein kann, sondern darauf hinweist, dass für das Verhalten des Quecksilbergases innerhalb der Versuchstemperaturen die Bewegungen kugelförmiger Moleküle in der von der kinetischen Gastheorie vorausgesetzten Art eine brauchbare mechanische Analogie bietet. Denn gerade die Möglichkeit, Thatsachen voraus zu berechnen, war ja zu allen Zeiten das Kriterium für die Zweckmässigkeit einer mechanischen Analogie. Natürlich folgt daraus nicht, dass sich die Quecksilbermoleküle in allen Stücken genau wie Billardbälle oder punktförmige Kraftzentra verhalten, noch dass die

[1]) Diese Zeitschr. (3) **11**, 403. 1893.

[2]) Die Formel (1) des Herrn Cornelius ist wieder nicht allgemein, da sie zwar nicht wie die erste Clausiussche voraussetzt, dass H vom absoluten Nullpunkt an, aber doch, dass es in einem endlichen Temperaturintervall konstant ist.

[3]) Pogg. Ann. **157**, 353. 1876.

[4]) Die kinetische Theorie der Gase von Clausius, herausgeg. von Planck und Pulfrich. Braunschweig 1889. S. 36.

Besonders hervorzuheben ist endlich der auf den Einfluss der Isomerie zurückzuführende Unterschied zwischen dem Normalpropyl- und dem Isopropylanhydrid. Die Isopropylgruppe schützt nicht nur mehr als die normale Gruppe, sondern überhaupt mehr als irgend eines der bisher untersuchten Radikale. Ganz dieselbe Erscheinung ist bereits von Hjelt bei den entsprechenden Laktonen beobachtet worden.

Diese Thatsachen können allgemeiner auch so ausgedrückt werden, dass der schützende Einfluss der Alkoholradikale gegenüber der Aufspaltung derartiger Anhydride durch Alkali erstens mit dem Molekulargewichte, zweitens aber auch mit der Zahl der im Alkyl vorhandenen Methylgruppen wächst.

Endlich werde noch daran erinnert, dass diese Erscheinungen wohl stereochemisch so zu deuten sind, dass in den offenen Oximidosäuren mit der Konfiguration $COOH\,C_6H_4 - \underset{\underset{HO-N}{\|}}{C} - R$ durch Veränderung des Radikals R das Oximhydroxyl dem Karboxyl entweder näher oder ferner gerückt wird, und dass eben dadurch umgekehrt die Spannung in den unter Wasseraustritt gebildeten Ringen entweder schwächer oder stärker, also ihre Aufspaltung entweder gehemmt oder beschleunigt wird.

Zürich, im April 1893.

Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle.

Von

Ludwig Boltzmann in München.

Da diese Notiz[1]) so stilisiert ist, als ob darin neues enthalten wäre, so sei nur erinnert, dass die allgemeinste Formel, zu welcher Herr Cornelius S. 406, zwei Zeilen nach Formel (2), gelangt[2]), schon (und zwar fast genau unter Anwendung derselben Bezeichnungsweise) — auf der 1. Seite der bekannten Abhandlung der Herren Kundt und Warburg „Über die spezifische Wärme des Quecksilbergases“[3]) als Formel (1a) angeführt ist. Dieselbe Formel findet sich auch in der neuesten Ausgabe der Clausiusschen Abhandlungen[4]) und sicher noch an manchen anderen Orten.

Es bedarf wohl keines Beweises mehr, dass die Herren Kundt und Warburg nicht glaubten, in der genannten Abhandlung mehr bewiesen zu haben, als sie thatsächlich bewiesen hatten, nämlich dass die so genaue Übereinstimmung der spezifischen Wärme des Quecksilbergases mit dem theoretisch vorausberechneten Werte kaum ein blosser Zufall sein kann, sondern darauf hinweist, dass für das Verhalten des Quecksilbergases innerhalb der Versuchstemperaturen die Bewegungen kugelförmiger Moleküle in der von der kinetischen Gastheorie vorausgesetzten Art eine brauchbare mechanische Analogie bietet. Denn gerade die Möglichkeit, Thatsachen voraus zu berechnen, war ja zu allen Zeiten das Kriterium für die Zweckmässigkeit einer mechanischen Analogie. Natürlich folgt daraus nicht, dass sich die Quecksilbermoleküle in allen Stücken genau wie Billardbälle oder punktförmige Kraftzentra verhalten, noch dass die

[1]) Diese Zeitschr. (3) **11**, 403. 1893.

[2]) Die Formel (1) des Herrn Cornelius ist wieder nicht allgemein, da sie zwar nicht wie die erste Clausiussche voraussetzt, dass H vom absoluten Nullpunkt an, aber doch, dass es in einem endlichen Temperaturintervall konstant ist.

[3]) Pogg. Ann. **157**, 353. 1876.

[4]) Die kinetische Theorie der Gase von Clausius, herausgeg. von Planck und Pulfrich. Braunschweig 1889. S. 36.

Anwendbarkeit der mechanischen Analogie und Konstanz der spezifischen Wärme für alle Temperaturen gilt.

Im gleichen Sinne scheinen mir die Beobachtungen über die spezifische Wärme sehr wahrscheinlich zu machen, dass für das Verhalten von *O*, *N*, *H* und allen bisher untersuchten zweiatomigen Verbindungen dieser Elemente sowohl untereinander als auch mit *C*, *Cl*, *Br*, *J* die kinetische Theorie eines Gases, dessen Moleküle von Kugeln abweichende Rotationskörper sind, und für das Verhalten von *Cl*, *Br*, *J* und deren Verbindungen untereinander die kinetische Theorie eines Gases, dessen Moleküle starre Nichtrotationskörper sind, eine in vieler Beziehung treffende mechanische Analogie bietet. Für die übrigen Gase aber, soweit sie bisher untersucht wurden, müssen kompliziertere mechanische Analogien beigezogen werden. (Elektrische Schwingungen, deren Energie bei der Erwärmung dieser, nicht aber der früheren Gase in Betracht kommt?)

München, den 17. Mai 1893.

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen.

Von

Otto Schönrock.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

I. Apparate und Berechnung der Versuche.

Die Drehung der Polarisationsebene wurde mit einem grossen Lippichschen Halbschattenapparat aus der optischen Werkstatt von Schmidt und Hänsch gemessen. Das Instrument gestattete die Einstellungen bis auf 0·027 Minuten gleich 1·62 Sekunden genau abzulesen. Zwischen den beiden Nicolschen Prismen lag zentrisch in einer Drahtrolle von 6360 Windungen, die zur Erzeugung des magnetischen Feldes diente, das 80 cm lange Polarisationsrohr. Um der ungleichmässigen Erwärmung der in diesem Rohr enthaltenen Flüssigkeit durch die von dem galvanischen Strom durchflossene Spirale vorzubeugen, wurde mit einer Geisslerschen Wasserpumpe ein kontinuierlicher Luftstrom durch den Zwischenraum zwischen Spirale und Polarisationsrohr hindurchgesogen. Als Lichtquelle diente das gelbe Licht einer Natriumbromidflamme.

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes wurden zwölf Bunsensche Elemente verwendet. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Silbervoltameter; die Zeit wurde mit einer gut gehenden Taschenuhr bestimmt, welche man von Zeit zu Zeit mit einer Normaluhr verglich. Um von der Nulllage des Polarisationsapparates unabhängig zu sein, wurde vermittelst einer hinter dem Silbervoltameter eingeschalteten Quecksilberwippe nach jeder einzelnen Ablesung der Strom umgekehrt. Die Dauer, während welcher der Strom geschlossen blieb, ist in den Tabellen angegeben. Die Dichten wurden mittels eines Sprengelschen Pyknometers ermittelt. Bezüglich der Berechnung der Versuche ist folgendes zu erwähnen.

Der Strom 1 Amp. scheidet in einer Minute 67·09 mg Silber aus. Geht also der zu messende Strom J während τ Minuten durch die Flüssigkeit und beträgt die dadurch ausgeschiedene Menge μ mg, so ist

die Stromstärke

$$J = \frac{\mu}{67{\cdot}09\ \tau} \text{ Amp.}$$

Werden während der Zeit τ $2n$ Ablesungen ausgeführt, so erhält man $2n-1$ Werte $a_1, a_2, a_3, \ldots, a_{2n-1}$ für die Drehung der Polarisationsebene, wenn die Grössen a die einfachen Drehungen in Winkelminuten aus der Nulllage heraus bezeichnen. Da nun während der Zeit τ die Stromintensität kleine Schwankungen erleidet, so ist es am besten, als beobachtete Drehung D den nach der Simpsonschen Regel berechneten Mittelwert:

$$D = \frac{a_1 + a_{2n-1} + 4(a_2 + a_4 + \ldots + a_{2n-2}) + 2(a_3 + a_5 + \ldots + a_{2n-3})}{6(n-1)}$$

zu nehmen. Die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung ist dann der Quotient

$$w = \frac{D}{J}.$$

Bezeichnet w_1 den der Stromintensität 1 entsprechenden Drehungswinkel des Wassers, w den der gleichen Stromintensität entsprechenden Drehungswinkel einer homogenen Flüssigkeit, d_1 die Dichte des Wassers bei der Temperatur t, bei welcher die Drehung bestimmt wurde, und d die bei der entsprechenden Temperatur bestimmte Dichte der Flüssigkeit, so ist die spezifische Drehung der Flüssigkeit

$$s = \frac{w d_1}{w_1 d}.$$

Es folgt hieraus

$$w = s d \frac{w_1}{d_1}.$$

Hat man es nicht mit einer homogenen Flüssigkeit, sondern mit einer Lösung zu thun, und bezeichnet ähnlich wie vorher s_1 die spezifische Drehung des Lösungsmittels, s, s', s'' ... die spezifischen Drehungen der in der Lösung enthaltenen verschiedenen Substanzen, l_1 die Menge des in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Lösungsmittels, l, l', l'' ... die Mengen der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen verschiedenen Substanzen, so muss, wenn man nach Verdet die beiden Voraussetzungen macht, dass die Drehung den in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanzmengen proportional ist, und dass sich ferner die von dem Lösungsmittel und den gelösten Substanzen hervorgerufenen Drehungen der Polarisationsebene einfach addieren, der der Stromintensität 1 entsprechende Drehungswinkel der Lösung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + sl\frac{w_1}{d_1} + s'l'\frac{w_1}{d_1} + s''l''\frac{w_1}{d_1} + \ldots$$

sein. Es ist dann

$$l_1 + l + l' + l'' \ldots = d$$

die Dichte der Lösung.

Befindet sich nur eine einzige Substanz in der Lösung, so ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + sl\frac{w_1}{d_1}$$

$$\frac{w d_1}{w_1} = s_1 l_1 + sl$$

$$sl = \frac{w d_1}{w_1} - s_1 l_1$$

$$s = \frac{\frac{w d_1}{w_1} - s_1 l_1}{l}.$$

Man kann also aus der Drehung einer Lösung die spezifische Drehung der aufgelösten Substanz berechnen. Um die von Perkin eingeführten molekularen Drehungen zu erhalten, multipliziert man die spezifischen Drehungen mit dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen. Nach dem Vorgange von Perkin wurden die molekularen Drehungen auf die des Wassers als Einheit bezogen. Bezeichnet also $m_1 = 17{\cdot}96$ das Molekulargewicht des Wassers und m das Molekulargewicht der Substanz, so ist die molekulare Drehung der letzteren

$$S = \frac{sm}{m_1}.$$

Was die Dimensionen der Grössen im absoluten Masssystem anbetrifft, so sei bemerkt, dass die spezifischen und molekularen Drehungen reine Zahlen sind, was ohne weiteres aus den Gleichungen

$$s = \frac{w d_1}{w_1 d} \qquad \text{und} \qquad S = \frac{sm}{m_1}$$

folgt. Auch aus der Gleichung

$$s = \frac{\frac{w d_1}{w_1} - s_1 l_1}{l}$$

ergiebt sich s als eine reine Zahl, da ja die Dichte d_1 und l und l_1 dieselben Dimensionen haben.

Zum Schluss werde noch der spezielle Fall betrachtet, dass zwei Salze oder ein Doppelsalz sich in Lösung befinden. Hierfür ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + sl \frac{w_1}{d_1} + s'l' \frac{w_1}{d_1}.$$

Bezeichnet man das Gemisch der beiden Salze gemeinschaftlich als die aufgelöste Substanz und nennt ihre spezifische Drehung s_1', so ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s_1' (l + l') \frac{w_1}{d_1}.$$

Aus der beobachteten Drehung der Lösung lässt sich dieses s_1' berechnen. Nimmt man nun an, dass die von den beiden Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addieren, so kann man nach der ersteren Gleichung den Drehungswinkel w vorher berechnen. Es müsste in diesem Falle

$$s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + sl \frac{w_1}{d_1} + s'l' \frac{w_1}{d_1} = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s_1' (l + l') \frac{w_1}{d_1}$$

oder

$$sl + s'l' = s_1' (l + l')$$

und

$$s_1' = \frac{sl + s'l'}{l + l'}$$

sein. Ich werde hierauf später in einem besonderen Abschnitte zurückkommen.

Um die Übersicht über die Bedeutung der angewandten Zeichen zu erleichtern, seien dieselben hier nochmals im Zusammenhange aufgeführt. Es bezeichnet

t die Beobachtungstemperatur bei Bestimmung der elektromagnetischen Drehung,
d die dieser Temperatur entsprechende, auf Wasser von 4° C. als Einheit bezogene Dichte,
ϱ die Anzahl g aufgelöster Substanz in 100 g Lösung,
l die Menge der in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Substanz in g,
l_1 die Menge des in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Lösungsmittels in g,
τ die Dauer des Stromschlusses in Minuten,
μ die vom Strom ausgeschiedene Menge Silber in mg,
J die Stromstärke in Amp.,
D die einfache beobachtete Drehung der Polarisationsebene in Winkelminuten,
w die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung,
s die spezifische Drehung,
S die molekulare Drehung.

II. Elektromagnetische Drehung einiger organischer Verbindungen.

Es wurde die elektromagnetische Drehung von neunundzwanzig organischen Verbindungen bestimmt, die mir die Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Dr. Jahn gütigst zur Verfügung gestellt hatten. Es sind dies dieselben organischen Verbindungen, deren Dielektrizitätskonstanten die beiden Herren[1]) erst kürzlich bestimmt haben. Betreffs der Reinheit der Präparate verweise ich auf diese Arbeit. Die Resultate meiner Messungen der elektromagnetischen Drehung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo die unter d verzeichneten Dichten bis auf die von mir bestimmten des Äthylenchlorids und Äthylidenchlorids der eben citierten Arbeit entnommen sind.

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Wasser H_2O	25·4°		17	926·3	0·81216	81·937	100·888		
	26·0°		18	1009·4	0·83586	84·006	100·502		
	26·4°		17	935·7	0·82040	82·152	100·136		
	27·5°		17	928·9	0·81444	81·322	99·850		
	26·3°	0·99680					100·344	1·0000	1·000
Pentan C_5H_{12}	21·4°		8	421·0	0·78438	71·398	91·025		
	21·9°		8	423·1	0·78830	70·734	89·730		
	20·4°		9	299·6	0·49618	44·849	90·388		
	20·8°		8	254·4	0·47399	43·247	91·240		
	21·1°	0·61962					90·596	1·4525	5·811
Hexan C_6H_{14}	21·7°		10	540·8	0·80608	74·415	92·316		
	22·2°		9	484·2	0·80190	73·673	91·874		
	22·4°		9	489.1	0·81002	75·175	92·805		
	22·1°	0·65799					92·332	1·3940	6·661
Oktan C_8H_{18}	23·2°		9	508·2	0·84164	83·322	98·998		
	23·3°		9	504·8	0·83602	81·440	97·414		
	23·4°		9	499·1	0·82658	79·943	96·714		
	22·5°		9	489·2	0·81020	78·585	96·995		
	22·9°		9	486·5	0·80572	76·857	95·390		
	23·3°		9	485·5	0·80406	78·438	97·553		
	23·1°	0·70109					97·177	1·3770	8·722
Dekan $C_{10}H_{22}$	22·8°		9	504·2	0·83502	84·992	101·784		
	23·0°		9	508·6	0·84232	84·612	100·452		
	23·3°		10	566·9	0·84498	85·632	101·342		
	23·0°	0·72178					101·193	1·3927	10·988
Amylen C_5H_{10}	23·2°		8	432·6	0·80600	84·910	105·346		
	23·6°		8	435·5	0·81140	85·200	105·002		
	23·9°		8	431·1	0·80322	85·110	105·961		
	23·6°	0·65911					105·436	1·5891	6·180

[1]) Landolt und Jahn, Berlin. Sitz.-Ber. 21. Juli 1892.

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Hexylen[1]) a) C_6H_{12}	22·9°		8	436·5	0·81326	88·870	109·278		
	23·2°		8	431·9	0·80470	87·654	108·928		
	23·2°		9	482·6	0·79926	86·588	108·335		
	23·1°						108·847		
b)	24·5°		8	424·5	0·79092	87·100	110·126		
	24·8°		8	423·4	0·78886	86·372	109·490		
	25·0°		8	423·7	0·78942	86·954	110·149		
	24·8°						109·922		
	Mittel						Mittel		
	24·0°	0·68042					109·385	1·5970	7·453
Oktylen C_8H_{16}	23·7°		9	467·0	0·77343	84·870	109·731		
	24·0°		8	415·6	0·77433	83·936	108·398		
	24·2°		9	485·6	0·80423	88·536	110·088		
	24·0°	0·71901					109·406	1·5116	9·406
Decylen $C_{10}H_{20}$	23·6°		8	443·4	0·82613	92·108	111·495		
	23·7°		8	439·4	0·81868	92·132	112·538		
	23·8°		8	439·0	0·81792	90·684	110·872		
	23·7°	0·76694					111·635	1·4460	11·247
Benzol C_6H_6	26·5°		10	560·8	0·83590	190·583	228·000		
	26·9°		9	512·4	0·84862	192·761	227·147		
	27·3°		10	574·6	0·85646	194·591	227·200		
	26·9°	0·87178					227·449	2·5918	11·230
Toluol C_7H_8	28·1°		9	514·5	0·85210	173·168	203·227		
	28·5°		9	512·0	0·84795	172·428	203·348		
	28·7°		10	567·3	0·84558	172·036	203·457		
	28·4°	0·85806					203·344	2·3541	12·031
Äthylbenzol C_8H_{10}	28·0°		9	493·6	0·81748	161·200	197·191		
	28·4°		9	496·8	0·82278	161·730	196·568		
	28·3°		9	500·4	0·82874	162·515	196·095		
	28·2°	0·86301					196·618	2·2632	13·327
Orthoxylol C_8H_{10}	26·4°		10	551·3	0·82173	163·327	198·750		
	27·2°		9	498·2	0·82508	164·546	199·429		
	27·5°		9	493·0	0·81648	162·211	198·668		
	27·0°	0·87464					198·949	2·2596	13·306
Metaxylol C_8H_{10}	28·0°		9	510·3	0·84514	158·278	187·278		
	28·5°		10	565·3	0·84260	157·218	186·587		
	28·6°		10	561·6	0·83708	155·993	186·350		
	28·4°	0·85799					186·738	2·1620	12·731
Paraxylol C_8H_{10}	26·8°		9	507·5	0·84050	157·211	187·043		
	27·0°		9	502·6	0·83238	154·925	186·122		
	27·2°		10	568·4	0·84720	159·085	187·775		
	27·0°	0·85525					186·980	2·1718	12·789
Propylbenzol C_9H_{12}	25·1°		9	523·5	0·86700	161·852	186·683		
	25·6°		9	531·0	0·87940	164·000	186·487		
	26·0°		10	584·7	0·87150	162·263	186·187		
	25·6°	0·85781					186·452	2·1592	14·394

[1]) Es wurden zwei Proben a und b untersucht.

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Isopropyl-benzol C_9H_{12}	26·4°		10	584·5	0·87120	163·144	187·261		
	27·0°		9	522·3	0·86500	162·092	187·387		
	27·2°		9	519·5	0·86038	159·775	185·704		
	26·9°	0·85659					186·784	2·1661	14·440
Mesitylen C_9H_{12}	28·6°		10	552·6	0·82366	137·484	166·915		
	28·6°		10	546·8	0·81502	135·859	166·693		
	28·5°		9	488·7	0·80936	134·558	166·254		
	28·6°	0·85402					166·621	1·9381	12·920
Pseudokumol C_9H_{12}	24·1°		9	422·1	0·69907	127·503	182·391		
	24·7°		9	407·1	0·67422	122·753	182·067		
	24·9°		9	400·5	0·66329	120·235	181·271		
	24·6°	0·87502					181·910	2·0651	13·767
Isobutyl-benzol $C_{10}H_{14}$	24·6°		9	381·4	0·63166	114·276	180·917		
	24·8°		9	374·8	0·62073	111·585	179·763		
	24·6°		9	398·0	0·65914	120·265	182·458		
	21·9°		10	551·3	0·82173	150·328	182·942		
	22·2°		9	510·2	0·84496	153·457	181·613		
	23·6°	0·86440					181·539	2·0863	15·531
Cymol $C_{10}H_{14}$	25·0°		9	500·6	0·82907	142·227	171·550		
	26·0°		9	507·0	0·83968	144·337	171·896		
	26·2°		9	510·4	0·84530	145·010	171·550		
	25·7°	0·85247					171·665	2·0004	14·892
Methyl-alkohol CH_4O	22·5°		9	468·7	0·77623	56·643	72·972		
	22·6°		8	420·5	0·78347	57·344	73·193		
	21·4°		9	459·3	0·76068	54·696	71·905		
	21·5°		8	407·2	0·75868	55·125	72·658		
	21·5°		8	407·0	0·75830	55·006	72·538		
	21·9°	0·79027					72·653	0·9133	1·624
Äthylalkohol C_2H_6O	23·7°		8	430·4	0·80190	68·350	85·236		
	23·8°		8	436·6	0·81345	68·473	84·176		
	23·8°		8	429·1	0·79948	68·093	85·170		
	23·8°	0·78776					84·861	1·0701	2·735
Propylalkohol C_3H_8O	20·6°		8	463·7	0·86396	79·178	91·648		
	20·4°		9	463·6	0·76778	70·148	91·365		
	21·0°		8	441·5	0·82258	74·865	91·012		
	21·1°		8	437·3	0·81476	74·342	91·243		
	20·8°	0·80502					91·317	1·1269	3·756
Isopropyl-alkohol C_3H_8O	18·8°		9	500·9	0·82956	79·296	95·588		
	19·5°		9	497·0	0·82312	79·095	96·093		
	19·7°		9	493·8	0·81780	78·534	96·030		
	19·3°	0·80077					95·904	1·1897	3·966
Isobutyl-alkohol $C_4H_{10}O$	21·2°		9	510·8	0·84596	80·980	95·726		
	21·3°		9	507·0	0·83968	78·640	93·655		
	21·3°		9	500·2	0·82840	78·015	94·176		
	20·2°		8	427·6	0·79670	76·136	95·565		
	21·0°	0·80197					94·781	1·1740	4·827

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	21·0°		9	512·2	0·84828	84·006	99·030		
	21·2°		9	507·7	0·84084	82·084	97·623		
	21·0°		8	433·3	0·80732	80·214	99·360		
	21·0°		8	428·8	0·79892	78·300	98·008		
	21·2°		8	432·4	0·80564	78·462	97·392		
	21·1°	0·81102					98·283	1·2038	5·886
Diäthylketon $C_5H_{10}O$	21·5°		9	470·3	0·77888	72·552	93·150		
	21·6°		9	475·5	0·78750	74·028	94·005		
	20·2°		8	432·6	0·80600	74·267	92·140		
	20·6°		8	432·7	0·80620	75·392	93·515		
	21·1°		8	430·4	0·80190	74·952	93·468		
	21·0°	0·81460					93·256	1·1373	5·434
Äthylen-chlorid $C_2H_4Cl_2$	21·0°		9	496·5	0·82228	103·821	126·262		
	20·9°		8	425·3	0·79242	101·323	127·868		
	21·2°		9	486·6	0·80588	102·664	127·394		
	21·0°	1·25794					127·175	1·0043	5·518
Äthyliden-chlorid $C_2H_4Cl_2$	20·5°		9	479·6	0·79430	92·376	116·300		
	21·0°		9	470·7	0·77954	89·258	114·500		
	21·1°		8	427·4	0·79630	91·520	114·932		
	20·9°	1·17351					115·244	0·9756	5·360

Fassen wir zunächst die isomeren Verbindungen ins Auge, so ergiebt sich sogleich, dass ihre molekularen Drehungen nicht gleich sind, dass diese also von konstitutivem Charakter sind. Die molekularen Drehungen können mithin nicht durch einfaches Addieren der Atomdrehungen berechnet werden. Dieses Resultat deckt sich vollständig mit den Beobachtungen von Perkin, der gleichfalls Unterschiede zwischen den molekularen Drehungen isomerer Substanzen beobachtet hat. Die besagten Unterschiede zwischen den molekularen Drehungen isomerer Verbindungen sind für die Verbindungen der Fettreihe relativ geringe und zum Teil durch Versuchsfehler erklärbare. Für die isomeren Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe hingegen weichen die Drehungen so stark voneinander ab, dass ein Einfluss der verschiedenen Konstitution unverkennbar ist.

Um die Vermutung von de la Rive, dass bei isomeren Verbindungen die unter w verzeichneten Drehungen mit steigendem Siedepunkt grösser werden, zu prüfen, sind in der folgenden Tabelle die Drehungen der isomeren Verbindungen mit den entsprechenden Siedepunkten zusammengestellt. Die Angaben der Siedepunkte sind teils wieder der Arbeit der Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Dr. Jahn entnommen, teils sind dieselben von mir selbst bestimmt worden.

Substanz	w	Siedepunkt	Substanz	w	Siedepunkt
Orthoxylol	198·949	143·0°	Isobutylbenzol	181·539	167·0°
Äthylbenzol	196·618	134·0°	Cymol	171·665	175·0°
Paraxylol	186·980	138·0°	Isopropylalkohol	95·904	83·0°
Metaxylol	186·738	138·8°	Propylalkohol	91·317	96·1°
Isopropylbenzol	186·784	153·0°	Äthylenchlorid	127·175	83·0°
Propylbenzol	186·452	157·0°	Äthylidenchlorid	115·244	57·5°
Pseudokumol	181·910	169·8°			
Mesitylen	166·621	162·0°			

Wie man leicht erkennt, besteht eine Beziehung zwischen Drehung und Siedepunkt isomerer Verbindungen, wie de la Rive vermutete, nicht.

Die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Zunahme Δ der molekularen Drehung beträgt für die untersuchten Verbindungen:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Substanz	S	Δ
Pentan C_5H_{12}	5·811	0·850
Hexan C_6H_{14}	6·661	1·0305
Oktan C_8H_{18}	8·722	1·133
Dekan $C_{10}H_{22}$	10·988	

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Substanz	S	Δ
Amylen C_5H_{10}	6·180	1·273
Hexylen C_6H_{12}	7·453	0·9765
Oktylen C_8H_{16}	9·406	0·9205
Decylen $C_{10}H_{20}$	11·247	

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Substanz	S	Δ
Benzol C_6H_6	11·230	0·801
Toluol C_7H_8	12·031	1·296
Äthylbenzol C_8H_{10}	13·327	1·067
Propylbenzol C_9H_{12}	14·394	1·137
Isobutylbenzol $C_{10}H_{14}$	15·531	

Alkohole.

Substanz	S	Δ
Methylalkohol CH_4O	1·624	1·111
Äthylalkohol C_2H_6O	2·735	1·021
Propylalkohol C_3H_8O	3·756	1·071
Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	4·827	1·059
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	5·886	

Das Δ ist, wie die obigen Zahlen erweisen, nahe konstant. Streng ist diese Beziehung auch nicht erfüllt, und zwar scheinen die Abweichungen nicht auf Versuchsfehler allein zurückgeführt werden zu können. Auffallend ist, dass die Werte von Δ für die gesättigten Kohlenwasserstoffe steigen, für die ungesättigten dagegen sinken. Es scheint ferner ein Einfluss der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ebenso wie für das molekulare Brechungsvermögen auch für das molekulare Drehungsvermögen zu bestehen. Die Olefine haben durchweg ein grösseres Drehungsvermögen als die Paraffine. Eine Berechnung der Atomrotationen und eine weitere Verwertung derselben ist angesichts des grossen Einflusses der Konstitution der Verbindung auf die molekulare Drehung nicht thunlich.

III. Elektromagnetische Drehung in Salzlösungen und Einfluss der elektrolytischen Dissociation.

Betrachtet man bei gelösten Salzen die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene als eine additive Eigenschaft, berechnet man demnach aus den beobachteten Werten der molekularen Drehungen Atomrotationen, so muss die molekulare Drehung irgend einer Verbindung der Summe der Atomrotationen der die Verbindung bildenden chemischen Elemente gleich sein. Perkin fand, dass die aus den molekularen Drehungen organischer Verbindungen berechneten Atomrotationen zumeist nur Submultipla derjenigen sind, die sich für die anorganischen Verbindungen ergeben. Auf Grund dieser Ergebnisse sprach Herr Ostwald[1]) die Ansicht aus, dass bei den Erscheinungen der elektromagnetischen Drehung die elektrolytische Dissociation eine Rolle spiele, und zwar der Art, dass die in Wasser aufgelösten, also meist dissociierten anorganischen Verbindungen die Polarisationsebene stärker drehten als die nicht dissociierten organischen Verbindungen. Gestützt wurde diese Ansicht durch den direkt für den Einfluss der Dissociation sprechenden Versuch von Perkin[2]), demzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff gerade doppelt so gross ist als die, welche sich aus einer Lösung in Amyläther ergiebt.

Herr Dr. Jahn[3]) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn der Dissociationszustand wirklich einen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Salze ausübt, diese in alkoholischen Lösungen jedenfalls ein kleineres Drehungsvermögen zeigen müssten, als man für ihre Lösungen in Wasser findet, da die Salze in alkoholischen Lösungen nur wenig oder gar nicht dissociiert sind. Für solche Versuche geeignet fand ich besonders einige Quecksilbersalze, da sich dieselben in mehreren organischen Flüssigkeiten mit grösster Leichtigkeit lösen. Um jedem etwaigen Zweifel in Hinsicht der Zusammensetzung der benutzten Salzlösungen vorzubeugen, wurde die Konzentration sämtlicher Lösungen durch quantitative analytische Bestimmungen ermittelt.

Lösungen von Calciumchlorid.

$CaCl_2$ in Wasser. Es wurde reines Chlorcalcium in Wasser aufgelöst, und sowohl eine Chlor- als auch eine Calciumbestimmung gemacht. ϱ bezeichne immer den Prozentgehalt, d. h. 100 g der Lösung

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 198. 1891.
[2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 680. 1889.
[3]) Wied. Ann. **43**, 280. 1891.

enthalten ϱ g aufgelöster Substanz. Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen mittelst Silbernitrat ausgeführt.

14·0511 g Lösung gaben 4·4290 g $AgCl$ $\varrho = 12·1928$ %.

Die Calciumbestimmung wurde durch Fällen mittelst oxalsauren Ammoniums und Glühen des Niederschlages zur Gewichtskonstanz ausgeführt.

16·7732 g Lösung gaben 1·0277 g CaO $\varrho = 12·1347$ %.

Es verhält sich also $Ca : Cl = 0·10967 : 0·22038$, d. h. der Theorie vollkommen entsprechend. Als Mittel ergiebt sich $\varrho = 12·1638$ %.

$CaCl_2$ in Alkohol. Das Chlorcalcium wurde bis zur Rotglut erhitzt, im Exsikkator abgekühlt und in absolutem Alkohol gelöst. Es wurden zwei Calciumbestimmungen ausgeführt.

13·1066 g	Lösung gaben	0·3743 g CaO	$\varrho = 5·6560$ %
15·7922 „	„ „	0·4529 „ CaO	$\varrho = 5·6799$ „
		Mittel	$\varrho = 5·6680$ „

Lösungen von Quecksilberchlorid.

$HgCl_2$ in Wasser I. Für die Herstellung der Lösungen dieses Salzes wurde im Exsikkator vollkommen getrocknetes Sublimat verwendet. Behufs Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Lösungen wurde mit einer Ausnahme das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffs ausgefällt. Das Quecksilbersulfid wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° getrocknet und gewogen. Die weniger konzentrierte Lösung stellte ich überall, wenn nichts anderes angegeben ist, durch Verdünnen der konzentrierteren her.

24·7933 g	Lösung gaben	0·9619 g HgS	$\varrho = 4·5284$ %
23·1005 „	„ „	0·8951 „ HgS	$\varrho = 4·5228$ „
		Mittel	$\varrho = 4·5256$ „

$HgCl_2$ in Wasser II. Diese Lösung wurde von neuem hergestellt.

24·9025 g	Lösung gaben	0·9013 g HgS	$\varrho = 4·2246$ %
23·0485 „	„ „	0·8333 „ HgS	$\varrho = 4·2201$ „
		Mittel	$\varrho = 4·2224$ „

$HgCl_2$ in Alkohol I.

25·3610 g	Lösung gaben	5·1164 g HgS	$\varrho = 23·5483$ %
21·3700 „	„ „	4·3114 „ HgS	$\varrho = 23·5494$ „
		Mittel	$\varrho = 23·5489$ „

$HgCl_2$ in Alkohol II.

19·5288 g	Lösung	gaben	1·9865 g HgS	$\varrho = 11{\cdot}8735$ %
17·5600 „	„	„	1·7882 „ HgS	$\varrho = 11{\cdot}8867$ „
			Mittel	$\varrho = 11{\cdot}8801$ „

$HgCl_2$ in Pyridin I.

22·2413 g	Lösung	gaben	3·3403 g HgS	$\varrho = 17{\cdot}5304$ %
15·6684 „	„	„	2·3534 „ HgS	$\varrho = 17{\cdot}5320$ „
			Mittel	$\varrho = 17{\cdot}5312$ „

$HgCl_2$ in Pyridin II. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

13·6838 g	Lösung	gaben	0·7693 g HgS	$\varrho = 6{\cdot}5622$ %
14·2069 „	„	„	0·8000 „ HgS	$\varrho = 6{\cdot}5728$ „
			Mittel	$\varrho = 6{\cdot}5675$ „

$HgCl_2$ in Amylalkohol.

19·6668 g	Lösung	gaben	1·8533 g HgS	$\varrho = 10{\cdot}9997$ %
17·1614 „	„	„	1·6158 „ HgS	$\varrho = 10{\cdot}9898$ „
			Mittel	$\varrho = 10{\cdot}9948$ „

$HgCl_2$ in Aceton.

14·3897 g	Lösung	gaben	4·4693 g HgS	$\varrho = 36{\cdot}2533$ %
14·1289 „	„	„	4·3872 „ HgS	$\varrho = 36{\cdot}2442$ „
			Mittel	$\varrho = 36{\cdot}2488$ „

Lösungen von Quecksilberjodid.

HgJ_2 in Alkohol I. Für die Lösungen dieses Salzes wurde bei 100° getrocknetes Quecksilberjodid verwandt. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

17·7922 g	Lösung	gaben	0·1053 g HgS	$\varrho = 1{\cdot}1564$ %
13·4512 „	„	„	0·1018 „ HgS	$\varrho = 1{\cdot}4788$ „

Da die Bestimmungen wegen des geringen Prozentgehaltes der Lösung an Quecksilberjodid beträchtlich voneinander abweichen, bestimmte ich den Prozentgehalt folgendermassen. Ich liess von abgewogenen Mengen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über Schwefelsäure den Alkohol sich verflüchtigen und wog die zurückgebliebenen kleinen roten Krystalle von Quecksilberjodid.

14·4046 g	Lösung	gaben	0·2650 g HgJ_2	$\varrho = 1{\cdot}8397$ %
16·5462 „	„	„	0·3031 „ HgJ_2	$\varrho = 1{\cdot}8318$ „
			Mittel	$\varrho = 1{\cdot}8358$ „

HgJ_2 in Alkohol II. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

15·5410 g	Lösung gaben	0·2657 g	HgJ_2	$\varrho = 1{\cdot}7097$ %
18·8628 „	„ „	0·3233 „	HgJ_2	$\varrho = 1{\cdot}7140$ „
			Mittel	$\varrho = 1{\cdot}7119$ „

HgJ_2 in Pyridin I. Es wurden wieder Quecksilberbestimmungen gemacht.

21·1215 g	Lösung gaben	1·8861 g	HgS	$\varrho = 10{\cdot}4232$ %
20·7841 „	„ „	1·8580 „	HgS	$\varrho = 10{\cdot}4348$ „
			Mittel	$\varrho = 10{\cdot}4290$ „

HgJ_2 in Pyridin II.

23·4592 g	Lösung gaben	1·6014 g	HgS	$\varrho = 7{\cdot}9680$ %
22·8098 „	„ „	1·5607 „	HgS	$\varrho = 7{\cdot}9864$ „
15·9775 „	„ „	1·0990 „	HgS	$\varrho = 8{\cdot}0288$ „
			Mittel	$\varrho = 7{\cdot}9944$ „

Lösungen von Quecksilbercyanid.

$Hg(CN)_2$ in Wasser I.

22·2519 g	Lösung gaben	1·6180 g	HgS	$\varrho = 7{\cdot}8982$ %
22·2778 „	„ „	1·6174 „	HgS	$\varrho = 7{\cdot}8860$ „
			Mittel	$\varrho = 7{\cdot}8921$ „

$Hg(CN)_2$ in Wasser II.

26·6818 g	Lösung gaben	1·3273 g	HgS	$\varrho = 5{\cdot}4034$ %
23·2701 „	„ „	1·1577 „	HgS	$\varrho = 5{\cdot}4040$ „
			Mittel	$\varrho = 5{\cdot}4037$ „

$Hg(CN)_2$ in Wasser III. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

25·4082 g	Lösung gaben	1·7540 g	HgS	$\varrho = 7{\cdot}4986$ %
22·3194 „	„ „	1·5417 „	HgS	$\varrho = 7{\cdot}5032$ „
			Mittel	$\varrho = 7{\cdot}5009$ „

$Hg(CN)_2$ in Alkohol I.

18·9765 g	Lösung gaben	1·4354 g	HgS	$\varrho = 8{\cdot}2162$ %
15·3867 „	„ „	1·1651 „	HgS	$\varrho = 8{\cdot}2250$ „
			Mittel	$\varrho = 8{\cdot}2206$ „

$Hg(CN)_2$ in Alkohol II.

18·2993 g	Lösung gaben	0·9767 g	HgS	$\varrho = 5{\cdot}9327$ %
15·7393 „	„ „	0·8401 „	HgS	$\varrho = 5{\cdot}7979$ „
			Mittel	$\varrho = 5{\cdot}8653$ „

$Hg(CN)_2$ in Pyridin I.

18·0468 g	Lösung gaben	4·8810 g	HgS	$\varrho = 29{\cdot}3787$ %

17·5554 g	Lösung	gaben 4·8109 „	HgS	$\varrho = 29{\cdot}7673$ „
21·2236 „	„	„ 5·7951 „	HgS	$\varrho = 29{\cdot}6593$ „
			Mittel	$\varrho = 29{\cdot}6018$ „

$Hg(CN)_2$ in Pyridin II.

23·5732 g	Lösung	gaben 5·0302 g	HgS	$\varrho = 23{\cdot}1789$ %
18·3594 „	„	„ 3·9342 „	HgS	$\varrho = 23{\cdot}2761$ „
			Mittel	$\varrho = 23{\cdot}2275$ „

Die Quecksilbersulfid-Niederschläge setzten sich nach genügendem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas stets klar ab, und auch die Filtrate wurden in allen Fällen klar erhalten. Aus den Lösungen in Pyridin wurde zuweilen das Quecksilber als schönes rotes Quecksilbersulfid, also Zinnober, gefällt. Dieses war bei den Lösungen von Quecksilberjodid in Pyridin immer der Fall. Um zu entscheiden, ob das aus den Lösungen in Pyridin gefällte Quecksilbersulfid auch chemisch rein ist, wurde der Quecksilbergehalt des Niederschlages durch die übliche Methode — Glühen mit Kalk und Wägen des aufgesammelten und im Exsikkator getrockneten Quecksilbertropfens — bestimmt. Es ergaben sich mit der Theorie befriedigend übereinstimmende Resultate.

Die Bestimmung der elektromagnetischen Drehung der Lösungen in Alkohol, Pyridin, Amylalkohol und Aceton musste, um der Verdunstung des Lösungsmittels und dem Auskrystallisieren der gelösten Substanz vorzubeugen, möglichst schnell ausgeführt werden. Die Beobachtungen der elektromagnetischen Drehung selbst gingen gut von statten bis auf die Lösungen in Pyridin. Bei diesen war es meist nicht möglich, bei Einstellung auf die Nulllage die Mikrometerschraube zu verwenden, da wegen der starken Lichtabsorption und der Färbung dieser Lösungen das Gesichtsfeld in der Nähe der Nulllage zu dunkel wurde. Ausserdem trat nach Verlauf von ungefähr zehn Minuten nach Stromschluss stets die unangenehme Schlierenbildung auf. Es war daher notwendig, von den Pyridinlösungen immer eine grössere Reihe von Beobachtungen zu machen, um zu annehmbaren Resultaten zu gelangen. Da ich diesen Teil der Arbeit im Winter ausführte, und die Zimmertemperatur innerhalb enger Grenzen um 16° schwankte, so sind die Dichten alle bei 16° bestimmt worden, sofern nichts anderes bemerkt ist. Die Resultate der Messungen der elektromagnetischen Drehung sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der unter w' die Drehungen verzeichnet sind, die ich hätte finden müssen, um die aus allen Beobachtungen als Mittel berechnete spezifische Drehung des betreffenden Salzes zu erhalten. Die Differenz zwischen w und w' giebt so ein Mass für die Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	t	μ	J	D	w	w'	s	S
Wasser					15	788·1	0·78312	78·877	100·721			
H_2O					15	809·0	0·80390	80·327	99·922			
					15	728·6	0·72400	72·458	100·081			
					15	792·0	0·78702	78·182	99·342			
					15	732·9	0·72827	73·348	100·716			
					15	749·1	0·74437	74·597	100·214			
					16	624·1	0·58139	58·777	101·098			
					15	585·4	0·58170	57·754	99·284			
					15	568·4	0·56481	57·364	101·564			
					14	712·4	0·75845	75·713	99·825			
					14	674·5	0·71811	71·998	100·260			
					14	693·2	0·73802	73·402	99·458			
					14	675·3	0·71897	72·798	101·253			
					15	754·7	0·74993	74·504	99·348			
					16	824·7	0·76828	77·230	100·523			
	0·99900								100·242		1·0000	1·000
Äthylalkohol					15	803·8	0·79873	68·523	85·790			
C_2H_6O					15	821·1	0·81592	70·722	86·676			
					15	818·2	0·81304	70·303	86·470			
					15	840·3	0·83498	70·203	84·078			
	0·79433								85·754		1·0759	2·750
Pyridin					16	869·9	0·81038	159·743	197·118			
C_5H_5N					15	916·2	0·91042	180·133	197·855			
					14	835·2	0·88920	176·536	198·532			
					15	895·9	0·89024	176·152	197·868			
	0·98169								197·845		2·0085	8·819
Amylalkohol					16	893·0	0·83190	82·134	98·730			
$C_5H_{12}O$					15	818·8	0·81364	80·098	98·444			
					15	813·9	0·80876	79·345	98·108			
	0·81304								98·428		1·2065	5·899

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	s	S
Aceton C_3H_6O					8	457·5	0·85240	73·173	85·844			
					8	452·2	0·84252	72·692	86·278			
					8	442·4	0·82427	71·142	86·308			
	$d_4^{21.2}$ = 0·79472								86·143		1·0803	3·481
$CaCl_2$ in Wasser					17	885·2	0·77612	92·548	119·244			
					15	786·2	0·78123	92·512	118·419			
					15	775·2	0·77030	91·193	118·386			
	1·10489	12·1638 %	0·134397	0·970493					118·684	117·473	1·5798	9·733
$CaCl_2$ in Alkohol					17	933·6	0·81856	74·618	91·160			
					16	877·7	0·81766	75·140	91·896			
					15	807·3	0·80220	74·145	92·428			
	0·83636	5·6680 %	0·047404	0·788956					91·830	92·258	1·3995	8·622
$HgCl_2$ in Wasser I					15	752·5	0·74775	77·633	103·821			
					16	827·0	0·77042	79·987	103·821			
					15	779·5	0·77458	79·672	102·856			
	1·03806	4·5256 %	0·046979	0·991081					103·500	103·702	0·8599	12·952
$HgCl_2$ in Wasser II					15	844·6	0·83926	86·828	103·457			
					15	835·0	0·82974	85·524	103·074			
					15	823·2	0·81802	85·176	104·126			
	1·03491	4·2224 %	0·043698	0·991212					103·552	103·417	0·9334	14·060
$HgCl_2$ in Alkohol I					15	827·6	0·82238	84·746	103·050			
					15	809·8	0·80470	82·892	103·010			
					15	805·3	0·80022	80·460	100·547			
	0·99885	23·5489 %	0·235217	0·763633					102·205	103·741	0·8374	12·614
$HgCl_2$ in Alkohol II					15	832·3	0·82704	77·912	94·204			
					16	853·8	0·79538	75·220	94·570			
					15	845·4	0·84006	78·554	93·510			
	0·88572	11·8801 %	0·105224	0·780496					94·094	93·789	0·9314	14·030

	0·88572	11·8801 %	0·105224	0·780496					94·094	93·789	0·9314	14·030
$HgCl_2$ in Pyridin I	1·15228	17·5312 %	0·202009	0·950271	12	718·3	0·89222	193·250	216·595				
					12	704·7	0·87530	179·658	205·252				
					10	573·3	0·85452	189·939	222·275				
					11	640·2	0·86750	177·628	204·757				
					10	563·5	0·83990	177·563	211·410				
					10	578·4	0·86212	178·979	207·600				
					10	579·1	0·86316	183·852	213·000				
					9	514·2	0·85158	175·300	205·848				
					10	571·8	0·85228	181·708	213·200				
									211·105	209·807	0·9665	14·559
$HgCl_2$ in Pyridin II	1·03884	6·5675 %	0·068226	0·970614	10	577·3	0·86048	175·384	203·823				
					10	567·2	0·84544	169·496	200·486				
					11	632·9	0·85762	172·408	201·033				
					11	639·4	0·86640	175·748	202·848				
					11	635·3	0·86086	174·132	202·277				
					10	559·2	0·83350	168·292	201·905				
					10	557.2	0·83052	168·962	203·443				
									202·259	201·792	0·9705	14·619
$HgCl_2$ in Amylalkohol	0·89550	10·9948 %	0·098460	0·797040	12	668·0	0·82974	87·592	105·566				
					11	612·2	0·82954	87·490	105·468				
					12	682·8	0·84936	89·088	104·888				
									105·307	105·408	0·8922	13·440
$HgCl_2$ in Aceton	$d_4^{21.7} =$ 1·15854	36·2488 %	0·419960	0·738580	8	432·1	0·80506	92·358	114·721				
					8	427·1	0·79576	91·950	115·550				
					9	476·5	0·78915	90·515	114·700				
									114·989	118·089	0·8290	12·487
HgJ_2 in Alkohol I	0·80718	1·8358 %	0·014818	0·792362	16	882·0	0·82166	73·385	89·314				
					16	864·7	0·80554	71·572	88·848				
					15	806·2	0·80110	69·547	86·814				
									88·324	88·259	1·8720	47·206
HgJ_2 in Alkohol II	0·80597	1·7119 %	0·013798	0·792172	12	687·5	0·85394	74·338	87·052				
					12	676·3	0·84004	74·562	88·760				
					12	679·1	0·84350	74·217	87·986				
									87·932	88·051	1·7423	43·934

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	s	S
HgJ_2 in Pyridin I					11	621·8	0·84256	194·541	230·894			
					12	660·7	0·82066	189·539	230·963			
					11	625·4	0·84744	194·573	229·600			
					11	613·2	0·83090	191·104	229·995			
					11	596·5	0·80828	186·565	230·817			
	1·14817	10·4290 %	0·119741	1·028429					230·453	229·230	1·9301	48·669
HgJ_2 in Pyridin II					11	611·2	0·82818	183·004	220·968			
					10	567·5	0·84588	186·857	220·900			
					11	621·3	0·84188	184·752	219·453			
					10	558·2	0·83202	184·608	221·880			
					10	556·1	0·82888	182·646	220·355			
					10	554·3	0·82618	182·013	220·305			
	1·10535	7·9944 %	0·088365	1·016985					220·642	221·169	1·7691	44·610
$Hg(CN)_2$ in Wasser I					17	981·3	0·86038	88·532	102·898			
					15	855·6	0·85020	87·280	102·657			
					17	998·6	0·87554	90·415	103·267			
	1·06376	7·8921 %	0·083954	0·979806					102·940	102·461	0·5491	7·698
$Hg(CN)_2$ in Wasser II					17	939·6	0·82382	84·304	102·333			
					15	830·8	0·82556	83·814	101·524			
					16	875·1	0·81523	83·234	102·098			
					18	999·1	0·82733	84·266	101·852			
					15	834·3	0·82903	84·428	101·840			
					15	844·7	0·83936	85·600	101·981			
	1·04246	5·4037 %	0·056331	0·986129					101·940	101·730	0·5290	7·416
$Hg(CN)_2$ in Wasser III					15	820·7	0·81552	83·380	102·242			
					14	733·8	0·78125	79·735	102·060			
					14	745·1	0·79327	81·617	102·886			
	1·06049	7·5009 %	0·079546	0·980944					102·398	102·357	0·4971	6·969

in Wasser III					14	745·1	0·79327	81·617	102·886			
	1·06049	7·5009 %	0·079546	0·980944					102·398	102·357	0·4971	6·969
$Hg(CN)_2$ in Alkohol I					15	888·7	0·88310	77·587	87·858			
					16	920·5	0·85752	75·157	87·646			
					16	911·3	0·84894	74·993	88·336			
	0·85273	8·2206 %	0·070100	0·782630					87·946	87·952	0·4913	6·887
$Hg(CN)_2$ in Alkohol II					15	797·8	0·79276	68·607	86·542			
					14	744·6	0·79274	69·013	87·056			
					14	765·0	0·81446	70·847	86·986			
	0·83484	5·8653 %	0·048966	0·785874					86·862	87·258	0·4113	5·766
$Hg(CN)_2$ in Pyridin I					10	577·9	0·86138	174·880	203·024			
					11	649·2	0·87970	179·996	204·610			
					11	637·2	0·86344	172·196	199·429			
					15	843·1	0·83778	167·781	200·268			
					13	732·4	0·83975	167·627	199·614			
					12	677·7	0·84178	165·969	197·164			
					12	690·7	0·85792	170·444	198·668			
					12	686·6	0·95282	165·742	194·343			
					10	571·9	0·85244	170·240	199·709			
	1·28155	29·6018 %	0·379367	0·902183					199·650	200·557	0·4685	6·567
$Hg(CN)_2$ in Pyridin II					11	600·6	0·81384	162·993	200·277			
					11	612·7	0·83023	164·138	197·700			
					11	608·0	0·82386	166·462	202·050			
					12	661·9	0·82215	164·919	200·595			
					11	597·4	0·80950	161·611	199·641			
					11	610·8	0·82766	164·554	198·819			
					11	650·5	0·88146	179·572	203·724			
					11	643·5	0·87196	174·964	200·655			
					10	573·2	0·85438	170·365	199·400			
					11	633·6	0·85856	169·684	197·636			
					11	640·1	0·86736	173·744	200·314			
					10	576·9	0·85988	170.781	198·609			
	1·20198	23·2275 %	0·279181	0·922799					199·955	199·766	0·4989	6·994

Die Mittel aus den Beobachtungen finden sich in der folgenden Tabelle.

Substanz	p	s	S
$CaCl_2$ in Wasser	12·1638 %	1·5798	9·733
Alkohol	5·6680 %	1·3995	8·622
	Mittel	1·4897	9·178
$HgCl_2$ in Wasser I	4·5256 %	0·8599	12·952
Wasser II	4·2224 „	0·9334	14·060
Alkohol I	23·5489 „	0·8374	12·614
Alkohol II	11·8801 „	0·9314	14·030
Pyridin I	17·5312 „	0·9665	14·559
Pyridin II	6·5675 „	0·9705	14·619
Amylalkohol	10·9948 „	0·8922	13·440
Aceton	36·2488 „	0·8290	12·487
	Mittel	0·9025	13·595
HgJ_2 in Alkohol I	1·8358 %	1·8720	47·206
Alkohol II	1·7119 „	1·7423	43·934
Pyridin I	10·4290 „	1·9301	48·669
Pyridin II	7·9944 „	1·7691	44·610
	Mittel	1·8284	46·105
$Hg(CN)_2$ in Wasser I	7·8921 %	0·5491	7·698
Wasser II	5·4037 „	0·5290	7·416
Wasser III	7·5009 „	0·4971	6·969
Alkohol I	8·2206 „	0·4913	6·887
Alkohol II	5·8653 „	0·4113	5·766
Pyridin I	29·6018 „	0·4685	6·567
Pyridin II	23·2275 „	0·4989	6·994
	Mittel	0·4922	6·900

Die beobachteten Werte w zeigen in keinem Falle von den berechneten w' eine Abweichung über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus. Dies gilt auch für die Acetonlösung, wenn man den beträchtlichen Prozentgehalt dieser Lösung an Sublimat und die leichte Verflüchtigung des Aceton in Erwägung zieht. Das spezifische Drehungsvermögen eines Salzes ist also vollkommen unabhängig von der Konzentration der Lösung und der chemischen Natur des Lösungsmittels. Hieraus ergiebt sich aber unzweifelhaft, dass die elektrolytische Dissociation einen Einfluss, wie ihn Herr Ostwald annimmt, auf das Drehungsvermögen der Salze nicht haben kann.

Herr Dr. Jahn hatte in seiner Arbeit gefunden, dass für die Chloride und Jodide der verschiedenen Metalle die von äquivalenten Mengen der Salze hervorgerufenen molekularen Drehungen angenähert gleich gross sind, und dass ferner die Drehung der Jodide ungefähr vier mal so gross ist als die Drehung der Chloride. Als molekulare Drehung der Chloride einwertiger Metalle ergab sich ungefähr die Zahl 5. Die von mir beobachteten molekularen Drehungen des Calciumchlorid, Queck-

silberchlorid und Quecksilberjodid sind nur angenähert von derselben Grössenordnung:

$$\begin{aligned} Ca\,Cl_2 \quad & 9{\cdot}178 = 2 \times 4{\cdot}589 \\ Hg\,Cl_2 \quad & 13{\cdot}595 = 2 \times 6{\cdot}7975 \\ Hg\,J_2 \quad & 46{\cdot}105 = 8 \times 5{\cdot}763. \end{aligned}$$

Das Sublimat in wässeriger Lösung hat unverkennbar ein bedeutend grösseres Drehungsvermögen als das Calciumchlorid. Auch diese Beobachtung spricht gegen die Annahme von Herrn Ostwald, derzufolge man für das wenig dissociierte Quecksilberchlorid eine geringere Drehung hätte erwarten sollen.

Ich wende mich nun zu dem merkwürdigen Versuch von Perkin, demzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff gerade doppelt so gross sein soll als die, welche sich aus einer Lösung in Amyläther ergiebt. Leider hat Perkin in diesem Falle weder angegeben, wie die Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther hergestellt, noch auf welche Weise der Prozentgehalt an Chlorwasserstoff ermittelt wurde. Herr Dr. Jahn hatte die Vermutung ausgesprochen, dass der Chlorwasserstoff den Amyläther zu Amylchlorid und Amylalkohol umsetzt gemäss der Gleichung

$$(C_5 H_{11})_2 O + HCl = C_5 H_{11} Cl + C_5 H_{11} OH.$$

Es fragt sich nun, ob sich diese Annahme mit den Beobachtungen Perkins vereinigen lässt. Dieser hat zwei Lösungen von Chlorwasserstoff in Amyläther untersucht. Die eine Lösung enthielt $\varrho = 10{\cdot}68$ % HCl, die Dichte betrug $d = 0{\cdot}8146$ und es war $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0205$. Berechnet man nun, welchen Wert man für $\frac{w}{w_1}$ erhält unter der Annahme, dass die Lösung ein Gemisch von Amyläther, Amylchlorid und Amylalkohol war, also kein Chlorwasserstoffgas als solches mehr enthielt, so hätte gemäss dem Chlorgehalt von 10·3864 % die Lösung 31·1908 % $C_5 H_{11} Cl$ und 25·7853 % $C_5 H_{12} O$ enthalten müssen. In der Volumeneinheit der Lösung befinden sich also

$$\begin{aligned} l_1 &= 0{\cdot}350475 \text{ g } C_{10} H_{22} O \\ l &= 0{\cdot}254082 \text{ - } C_5 H_{11} Cl \\ l' &= 0{\cdot}210043 \text{ - } C_5 H_{12} O. \end{aligned}$$

Die entsprechenden spezifischen Drehungen sind:

$$s_1 = 1{\cdot}2737 \qquad s = 1{\cdot}2102 \text{ und } s' = 1{\cdot}2065.$$

Nun folgt aus der allgemeinen Gleichung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s' l' \frac{w_1}{d_1},$$

Substanz	ϱ	s	S
$CaCl_2$ in Wasser	12·1638 %	1·5798	9·733
Alkohol	5·6680 %	1·3995	8·622
	Mittel	1·4897	9·178
$HgCl_2$ in Wasser I	4·5256 %	0·8599	12·952
Wasser II	4·2224 „	0·9334	14·060
Alkohol I	23·5489 „	0·8374	12·614
Alkohol II	11·8801 „	0·9314	14·030
Pyridin I	17·5312 „	0·9665	14·559
Pyridin II	6·5675 „	0·9705	14·619
Amylalkohol	10·9948 „	0·8922	13·440
Aceton	36·2488 „	0·8290	12·487
	Mittel	0·9025	13·595
HgJ_2 in Alkohol I	1·8358 %	1·8720	47·206
Alkohol II	1·7119 „	1·7423	43·934
Pyridin I	10·4290 „	1·9301	48·669
Pyridin II	7·9944 „	1·7691	44·610
	Mittel	1·8284	46·105
$Hg(CN)_2$ in Wasser I	7·8921 %	0·5491	7·698
Wasser II	5·4037 „	0·5290	7·416
Wasser III	7·5009 „	0·4971	6·969
Alkohol I	8·2206 „	0·4913	6·887
Alkohol II	5·8653 „	0·4113	5·766
Pyridin I	29·6018 „	0·4685	6·567
Pyridin II	23·2275 „	0·4989	6·994
	Mittel	0·4922	6·900

Die beobachteten Werte w zeigen in keinem Falle von den berechneten w' eine Abweichung über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus. Dies gilt auch für die Acetonlösung, wenn man den beträchtlichen Prozentgehalt dieser Lösung an Sublimat und die leichte Verflüchtigung des Aceton in Erwägung zieht. Das spezifische Drehungsvermögen eines Salzes ist also vollkommen unabhängig von der Konzentration der Lösung und der chemischen Natur des Lösungsmittels. Hieraus ergiebt sich aber unzweifelhaft, dass die elektrolytische Dissociation einen Einfluss, wie ihn Herr Ostwald annimmt, auf das Drehungsvermögen der Salze nicht haben kann.

Herr Dr. Jahn hatte in seiner Arbeit gefunden, dass für die Chloride und Jodide der verschiedenen Metalle die von äquivalenten Mengen der Salze hervorgerufenen molekularen Drehungen angenähert gleich gross sind, und dass ferner die Drehung der Jodide ungefähr vier mal so gross ist als die Drehung der Chloride. Als molekulare Drehung der Chloride einwertiger Metalle ergab sich ungefähr die Zahl 5. Die von mir beobachteten molekularen Drehungen des Calciumchlorid, Queck-

silberchlorid und Quecksilberjodid sind nur angenähert von derselben Grössenordnung:

$$\begin{aligned} Ca\,Cl_2 \quad & 9{\cdot}178 = 2 \times 4{\cdot}589 \\ Hg\,Cl_2 \quad & 13{\cdot}595 = 2 \times 6{\cdot}7975 \\ Hg\,J_2 \quad & 46{\cdot}105 = 8 \times 5{\cdot}763. \end{aligned}$$

Das Sublimat in wässeriger Lösung hat unverkennbar ein bedeutend grösseres Drehungsvermögen als das Calciumchlorid. Auch diese Beobachtung spricht gegen die Annahme von Herrn Ostwald, derzufolge man für das wenig dissociierte Quecksilberchlorid eine geringere Drehung hätte erwarten sollen.

Ich wende mich nun zu dem merkwürdigen Versuch von Perkin, demzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff gerade doppelt so gross sein soll als die, welche sich aus einer Lösung in Amyläther ergiebt. Leider hat Perkin in diesem Falle weder angegeben, wie die Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther hergestellt, noch auf welche Weise der Prozentgehalt an Chlorwasserstoff ermittelt wurde. Herr Dr. Jahn hatte die Vermutung ausgesprochen, dass der Chlorwasserstoff den Amyläther zu Amylchlorid und Amylalkohol umsetzt gemäss der Gleichung

$$(C_5H_{11})_2O + HCl = C_5H_{11}Cl + C_5H_{11}OH.$$

Es fragt sich nun, ob sich diese Annahme mit den Beobachtungen Perkins vereinigen lässt. Dieser hat zwei Lösungen von Chlorwasserstoff in Amyläther untersucht. Die eine Lösung enthielt $\varrho = 10{\cdot}68\ \%$ HCl, die Dichte betrug $d = 0{\cdot}8146$ und es war $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0205$. Berechnet man nun, welchen Wert man für $\frac{w}{w_1}$ erhält unter der Annahme, dass die Lösung ein Gemisch von Amyläther, Amylchlorid und Amylalkohol war, also kein Chlorwasserstoffgas als solches mehr enthielt, so hätte gemäss dem Chlorgehalt von $10{\cdot}3864\ \%$ die Lösung $31{\cdot}1908\ \%$ $C_5H_{11}Cl$ und $25{\cdot}7853\ \%$ $C_5H_{12}O$ enthalten müssen. In der Volumeneinheit der Lösung befinden sich also

$$\begin{aligned} l_1 &= 0{\cdot}350475 \text{ g } C_{10}H_{22}O \\ l &= 0{\cdot}254082 \text{ - } C_5H_{11}Cl \\ l' &= 0{\cdot}210043 \text{ - } C_5H_{12}O. \end{aligned}$$

Die entsprechenden spezifischen Drehungen sind:

$$s_1 = 1{\cdot}2737 \qquad s = 1{\cdot}2102 \text{ und } s' = 1{\cdot}2065.$$

Nun folgt aus der allgemeinen Gleichung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\,l\,\frac{w_1}{d_1} + s'l'\,\frac{w_1}{d_1},$$

wenn man die Dichte des Wassers $d_1 = 1$ setzt,

$$\frac{w}{w_1} = s_1 l_1 + s l + s' l'.$$

Setzt man die obigen Werte ein, so ergiebt sich $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0073$, während Perkin den Wert $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0205$ gefunden hat. Um eine bessere Vorstellung zu bekommen, um wieviel die beiden Werte voneinander abweichen, ist es am besten, die beiden Werte w in Winkelminuten zu berechnen, wenn die Untersuchungen Perkins mit meinem Apparate ausgeführt worden wären. Setzen wir also $w_1 = 100{\cdot}242'$, so ist die dem Werte 1·0205 entsprechende Drehung $w = 102{\cdot}298'$ und die dem Werte 1·0073 entsprechende Drehung $w = 100{\cdot}977'$. Demnach beträgt die Differenz nur 1·321′. Betreffs der anderen Lösung macht Perkin folgende Angaben: $\varrho = 12{\cdot}82\ \%\ HCl$, $d = 0{\cdot}8221$ und $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0361$. Führt man die Rechnung wie oben aus, so ergiebt sich $\frac{w}{w_1} = 1{\cdot}0105$. Die Differenz der Werte beträgt in Winkelminuten 2·567′. Angesichts dieser Resultate wird man daher zugeben müssen, dass die Annahme einer Zersetzung des Amyläther durch Chlorwasserstoffgas den Beobachtungen Perkins in keiner Weise widerspricht.

Was nun meine eigenen Untersuchungen betrifft, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, so scheinen dieselben auch für die Annahme einer Zersetzung zu sprechen. Ich leitete bis zur Sättigung das aus Natriumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte und vollkommen getrocknete Chlorwasserstoffgas durch den Amyläther hindurch, und zwar bei einer Temperatur von 0°, um einer Zersetzung des Amyläthers möglichst vorzubeugen. Es wurde jedoch nur wenig Chlorwasserstoff absorbiert, und als sich die Lösung allmählich wieder auf Zimmertemperatur erwärmte, entwich von dem absorbierten Chlorwasserstoffgas eine beträchtliche Menge. Da die Lösung aber noch nach tagelangem Stehen — sie befand sich in einem Einschlussrohr mit kapillarer Öffnung — so stark rauchte, dass von einer Untersuchung abgesehen werden musste, wurde ein Strom trockener Luft durch die Lösung geleitet, um das nicht absorbierte Chlorwasserstoffgas aus derselben zu vertreiben. Obgleich die so resultierende Lösung auch noch ein wenig rauchte, wurde mit derselben eine Versuchsreihe ausgeführt. Die betreffs der Dichten und der Drehungen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Substanz	d_4^{16}	τ	μ	J	D	w	s	S
Amyläther $C_{10}H_{22}O$		10	542·0	0·80787	81·068	100·349		
		9	484·7	0·80273	79·640	99·210		
		8	431·8	0·80450	79·822	99·218		
		9	482·6	0·79926	79·877	99·938		
	0·77992					99·678	1·2737	11·181
HCl in Amyläther		9	514·3	0·85176	86·147	101·140		
		9	513·8	0·85092	85·628	100·630		
		9	511·4	0·84696	85·390	100·821		
		9	504·0	0·83470	85·104	101·958		
	0·78436					101·137	—	—

Es wurden vier Chlorbestimmungen vorgenommen auf zwei verschiedene Weisen. Nach der einen Methode wurde eine abgewogene Menge der Lösung mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser versetzt, und dann durch Silbernitrat das Chlor als Chlorsilber gefällt. Bei einer eventuellen Zersetzung des Amyläthers wurde nach dieser Methode das Chlor des möglicherweise entstandenen Amylchlorid nicht mitbestimmt. Die beiden nach dieser Methode vorgenommenen Analysen ergaben folgende Resultate:

21·7091 g	Lösung gaben	0·9170 g	$AgCl$	1·0446 % Cl
33·3048 „	„ „	1·4330 „	$AgCl$	1·0640 „ Cl
			Mittel	1·0543 „ Cl.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine abgewogene Menge der Lösung mit chlorfreiem Kalk in einer Verbrennungsröhre geglüht, der ganze Inhalt der Röhre alsdann in chlorfreier verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung wieder mit Silbernitrat gefällt. Bei dieser Methode wurde auch das Chlor des Amylchlorids bestimmt. Die Resultate sind:

1·6322 g	Lösung gaben	0·0991 g	$AgCl$	1·5014 % Cl
1·5649 „	„ „	0·0898 „	$AgCl$	1·4191 „ Cl
			Mittel	1·4603 „ Cl.

Es ergiebt sich also, dass ein kleiner Teil des Amyläthers zersetzt ist, und dass mithin in der Lösung Amyläther, Chlorwasserstoff, Amylchlorid und Amylalkohol enthalten sind. Dem Amylchlorid entsprechen 0·4060 % Cl. Die Lösung enthält demnach 1·0841 % HCl, 1·2193 % $C_5H_{11}Cl$ und 1·0079 % $C_5H_{12}O$. In der Volumeneinheit der Lösung befinden sich also

$$l_1 = 0{\cdot}758388\,\text{g}\ \ C_{10}H_{22}O$$
$$l = 0{\cdot}008503\,\text{„}\ \ HCl$$
$$l' = 0{\cdot}009563\,\text{„}\ \ C_5H_{11}Cl$$
$$l'' = 0{\cdot}007906\,\text{„}\ \ C_5H_{12}O.$$

Die entsprechenden spezifischen Drehungen sind

$$s_1 = 1{\cdot}2737 \qquad s' = 1{\cdot}2102 \qquad s'' = 1{\cdot}2065.$$

Gesucht wird die spezifische Drehung s des Chlorwasserstoffs. Aus der allgemeinen Gleichung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + sl\frac{w_1}{d_1} + s'l'\frac{w_1}{d_1} + s''l''\frac{w_1}{d_1}$$

folgt

$$s = \frac{\frac{wd_1}{w_1} - s_1 l_1 - s'l' - s''l''}{l}.$$

Setzt man die Werte ein, so ergiebt sich für Chlorwasserstoff

$$s = 2{\cdot}4528 \qquad \text{und} \qquad S = 4{\cdot}967.$$

Aus der wässerigen Lösung dieser Säure ergab sich

nach Perkin die spezifische Drehung 2·115,
nach Herrn Dr. Jahn die spezifische Drehung 2·3046.

Chlorwasserstoff dreht also in Wasser und Amyläther die Polarisationsebene gleich stark, und es ist mithin von einem Einfluss der elektrolytischen Dissociation nichts zu merken.

Es sei noch bemerkt, dass ich versucht habe, für Chlorwasserstoff ein anderes Lösungsmittel zu finden, das sicherlich nicht zersetzt werden würde. So habe ich Lösungen in Äthylenchlorid, Benzol, Toluol und Metaxylol darzustellen versucht, doch absorbierten diese Flüssigkeiten so wenig Chlorwasserstoffgas, dass der Prozentgehalt der Lösungen zwischen 0·1483 % und 0·7626 % lag. Da dieselben überdies noch stark rauchten, so nahm ich von einer weiteren Untersuchung dieser Lösungen Abstand.

IV. Elektromagnetische Drehung von Doppelsalzen und Gemischen zweier Salze.

De la Rive sprach zuerst die Ansicht aus, dass man sich mit Vorteil der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene bedienen könnte, um einfach physikalische Auflösungen oder schwache Verbindungen von chemischen, wohl definierten Verbindungen zu unterscheiden. Für Flüssigkeiten hat Perkin diesen Satz bereits verifiziert, doch liegen

analoge Beobachtungen für Salzlösungen bisher nicht vor. Ich beschloss deshalb, in dieser Hinsicht einige Doppelsalze und Gemische von Salzen zu untersuchen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen das Wasser. Zur Kontrolle wurden die Drehungen von fünf Salzen ermittelt. Es mögen zunächst wieder die Resultate der quantitativen Analysen der Lösungen angegeben werden.

Lösung von Na_2SO_4. Eine abgewogene Menge der Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand geglüht.

32·1197 g	Lösung gaben	3·0197 g	Na_2SO_4	$\varrho = 9{\cdot}4014$ %
25·1793 „	„ „	2·3687 „	Na_2SO_4	$\varrho = 9{\cdot}4072$ „
			Mittel	$\varrho = 9{\cdot}4043$ „

Lösung von KJ. Es wurden zwei Jodbestimmungen durch Fällen von Jodsilber mittelst Silbernitrat ausgeführt.

29·7041 g	Lösung gaben	13·6460 g	AgJ	$\varrho = 32{\cdot}4764$ %
29·3746 „	„ „	13·5034 „	AgJ	$\varrho = 32{\cdot}4985$ „
			Mittel	$\varrho = 32{\cdot}4875$ „

Lösung von $MnSO_4$. Das Mangan wurde durch Ausfällen von Mangankarbonat mittelst Natriumkarbonat und Glühen des Niederschlages zur Gewichtskonstanz als Manganoxyduloxyd bestimmt.

29·2500 g	Lösung gaben	4·5763 g	Mn_3O_4	$\varrho = 30{\cdot}9736$ %
25·8066 „	„ „	3·9973 „	Mn_3O_4	$\varrho = 30{\cdot}6643$ „
			Mittel	$\varrho = 30{\cdot}8190$ „

Lösung von $CdSO_4$ I. Das Kadmium wurde als Kadmiumsulfid bestimmt.

19·0075 g	Lösung gaben	3·8639 g	CdS	$\varrho = 29{\cdot}3607$ %
24·7959 „	„ „	5·0766 „	CdS	$\varrho = 29{\cdot}5700$ „
			Mittel	$\varrho = 29{\cdot}4654$ „

Lösung von $CdSO_4$ II.

27·4762 g	Lösung gaben	4·0631 g	CdS	$\varrho = 21{\cdot}3580$ %
25·3183 „	„ „	3·7472 „	CdS	$\varrho = 21{\cdot}3762$ „
			Mittel	$\varrho = 21{\cdot}3671$ „

Lösung von $MgSO_4$ I. Das Magnesium wurde in der üblichen Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

20·9140 g	Lösung gaben	2·1363 g	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 11{\cdot}0451$ %
20·3875 „	„ „	2·0739 „	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 10{\cdot}9992$ „
			Mittel	$\varrho = 11{\cdot}0222$ „

Lösung von $MgSO_4$ II.

19·4314 g Lösung gaben 1·4982 g $Mg_2P_2O_7$ $\varrho = 8{\cdot}3370$ %
19·7701 „ „ „ 1·5265 „ $Mg_2P_2O_7$ $\varrho = 8{\cdot}3490$ „
Mittel $\varrho = 8{\cdot}3430$ „

Lösung von $NaCl$, $HgCl_2$ I. Dieses Doppelsalz wurde durch Auflösen äquivalenter Mengen der beiden Salze in Wasser dargestellt. Das zuerst auskrystallisierte Doppelsalz wurde einmal umkrystallisiert. Das Salz war, wie die Analysen der damit hergestellten Lösungen erwiesen, vollkommen rein. Zunächst wurden zwei Quecksilberbestimmungen wieder durch Fällen von Quecksilbersulfid mittelst Schwefelwasserstoffs ausgeführt.

26·6892 g Lösung gaben 2·8182 g HgS $\varrho = 14{\cdot}9841$ % $NaCl, HgCl_2$
25·2394 „ „ „ 2·6513 „ HgS $\varrho = 14{\cdot}9066$ „ $NaCl, HgCl_2$.

Zur Bestimmung des Natrium wurde eine abgewogene Menge der Lösung eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt, wieder eingedampft und der Rückstand geglüht. Es hinterbleibt reines Natriumsulfat.

34·6959 g Lösung gaben 1·1161 g Na_2SO_4 $\varrho = 14{\cdot}9203$ % $NaCl, HgCl_2$.
Als Mittel ergiebt sich $\varrho = 14{\cdot}9370$ „ $NaCl, HgCl_2$.

Lösung von $NaCl$, $HgCl_2$ II.

25·3139 g Lösung gaben 1·9779 g HgS $\varrho = 11{\cdot}0879$ % $NaCl, HgCl_2$
24·2539 „ „ „ 1·8877 „ HgS $\varrho = 11{\cdot}0446$ „
29·6117 „ „ „ 0·7079 „ Na_2SO_4 $\varrho = 11{\cdot}0882$ „
Mittel $\varrho = 11{\cdot}0736$ „ $NaCl, HgCl_2$.

Lösung von $2\,KJ$, HgJ_2 I. Das Quecksilberjodid stellte ich durch Zusatz einer Jodkaliumlösung zu einer Sublimatlösung dar. Zu dem gut ausgewaschenen Quecksilberjodid setzte ich dann so viel Jodkaliumlösung, dass das erstere gerade gelöst wurde. Aus dieser Lösung liess ich das Kaliumquecksilberjodid auskrystallisieren und verwandte es zur Lösung. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

23·3540 g Lösung gaben 0·8547 g HgS $\varrho = 12{\cdot}3797$ % $2\,KJ$, HgJ_2
26·4675 „ „ „ 0·9542 „ HgS $\varrho = 12{\cdot}1953$ „
Mittel $\varrho = 12{\cdot}2875$ „ $2\,KJ$, HgJ_2.

Lösung von $2\,KJ$, HgJ_2 II. Diese Lösung wurde in derselben Weise wie die erste Lösung hergestellt. Drei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

33·3688 g Lösung gaben 1·2136 g HgS $\varrho = 12{\cdot}3026$ % $2KJ, HgJ_2$
30·7353 „ „ „ 1·1217 „ HgS $\varrho = 12{\cdot}3454$ „
22·3457 „ „ „ 0·7969 „ HgS $\varrho = 12{\cdot}0633$ „
Mittel $\varrho = 12{\cdot}2371$ „ $2KJ, HgJ_2$.

Eine Kaliumbestimmung geschah in der Weise, dass die Lösung eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt, wieder eingedampft, der Rückstand geglüht und als reines Kaliumsulfat in Rechnung gebracht wurde.

27·8610 g Lösung gaben 0·7357 g K_2SO_4 $\varrho = 11{\cdot}9064$ % $2KJ, HgJ_2$.

Lösung von $2KJ, HgJ_2$ III. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

48·1652 g Lösung gaben 1·1325 g HgS $\varrho = 7{\cdot}9535$ % $2KJ, HgJ_2$
45·3913 „ „ „ 1·0755 „ HgS $\varrho = 8{\cdot}0150$ „
Mittel $\varrho = 7{\cdot}9843$ % $2KJ, HgJ_2$.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

33·4065 g Lösung gaben 0·5752 g K_2SO_4 $\varrho = 7{\cdot}7637$ % $2KJ, HgJ_2$.

Die Reinheit des Doppelsalzes ist durch die beiden zuletzt erwähnten Kaliumanalysen erwiesen.

Lösung von Na_2SO_4 und $MnSO_4$ I. Zur Lösung verwandte ich ein aus einer Auflösung dieser beiden Salze auskrystallisiertes Gemisch. Der Prozentgehalt an Mangansulfat wurde wie oben ermittelt.

25·1682 g Lösung gaben 0·5994 g Mn_3O_4 4·7149 % $MnSO_4$
25·3822 „ „ „ 0·6147 „ Mn_3O_4 4·7943 „
Mittel 4·7546 „ $MnSO_4$.

Für die Natriumsulfatbestimmung wurde das Mangan durch Schwefelammonium herausgefällt und im Filtrat durch Eindampfen und Glühen direkt das Natriumsulfat bestimmt.

46·4844 g Lösung gaben 3·6455 g Na_2SO_4 7·8424 % Na_2SO_4
26·7113 g „ „ 2·1034 „ Na_2SO_4 7·8746 „
Mittel 7·8585 „ Na_2SO_4.

Die Lösung enthält also $\varrho = 12{\cdot}6131$ % Na_2SO_4 und $MnSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MnSO_4$ II. Zwei Mangananalysen ergaben:

46·6417 g Lösung gaben 0·8388 g Mn_3O_4 3·5603 % $MnSO$
48·2215 „ „ „ 0·8717 „ Mn_3O_4 3·5788 „
Mittel 3·5696 „ $MnSO_4$.

Da diese Lösung aus der ersten durch Verdünnung erhalten wurde, so berechnet sich der Prozentgehalt an Natriumsulfat zu 5·9000 % Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 9{\cdot}4696$ % Na_2SO_4 und $MnSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $CdSO_4$ I. Zur Lösung wurde wieder ein aus einer Auflösung dieser beiden Salze auskrystallisiertes Gemisch verwandt. Das Kadmium wurde wieder als Kadmiumsulfid, und im Filtrat gleich das Natriumsulfat als solches bestimmt.

26·5123 g Lös. gab 0·8657 g CdS u. 1·8778 g Na_2SO_4 4·7161 % $CdSO_4$ u. 7·0827 % Na_2SO_4
22·4020 g „ „ 0·7326 g CdS u. 1·5839 g Na_2SO_4 4·7232 % $CdSO_4$ u. 7·0703 % Na_2SO_4
Mittel 4·7197 % $CdSO_4$ u. 7·0765 % Na_2SO_4.

Die Lösung enthält also $\varrho = 11{\cdot}7962$ % Na_2SO_4 und $CdSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $CdSO_4$ II.

25·7060 g	Lösung gaben	0·6846 g CdS	3·8465 % $CdSO_4$
23·0959 „	„ „	0·6084 „ CdS	3·8047 „
		Mittel	3·8256 „ $CdSO_4$.

Dem entsprechen 5·7360 % Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 9{\cdot}5616$ % Na_2SO_4 und $CdSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ I. Es wurden gemischt 236·32 g Lösung, enthaltend 9·4273 % Na_2SO_4, und 195·90 g Lösung, enthaltend 8·3430 % $MgSO_4$. Die Lösung enthält also 5·1544 % Na_2SO_4 und 3·7814 % $MgSO_4$, mithin $\varrho = 8{\cdot}9358$ % Na_2SO_4 und $MgSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ II. Es wurden zwei Magnesiumbestimmungen wie oben gemacht.

25·4636 g	Lösung gaben	0·7007 g $Mg_2P_2O_7$	2·9754 % $MgSO_4$
22·4330 „	„ „	0·6167 „ $Mg_2P_2O_7$	2·9725 „
		Mittel	2·9740 „ $MgSO_4$.

Dem entsprechen 4·0540 % Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 7{\cdot}0280$ % Na_2SO_4 und $MgSO_4$.

In der folgenden Tabelle sind wieder unter w' die Drehungen verzeichnet, die man hätte finden müssen, um die als Mittel berechnete spezifische Drehung zu erhalten. Die Werte unter w'' sind die Drehungen, die sich bei der Annahme ergeben, dass die von zwei in einer Lösung enthaltenen Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addierten.

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	w''	s	S
Na_2SO_4					14	790·6	0·84172	86·994	103·352				
					12	671·0	0·83345	86·686	104·010				
					15	782·0	0·77707	79·970	102·912				
					13	666·0	0·76360	78·480	102·776				
	1·08655	9·4043 %	0·102183	0·984367					103·262			0·4377	3·457
KJ					17	881·9	0·77323	136·078	175·988				
					15	813·0	0·80787	142·227	176·052				
					15	794·6	0·78958	138·119	174·924				
	1·30238	32·4875 %	0·423109	0·879271					175·656			2·0592	18·984
$MnSO_4$					14	788·1	0·83906	90·338	107·666				
					15	856·3	0·85090	90·762	106·665				
					16	881·3	0·82100	88·222	107·459				
					14	753·0	0·80168	87·928	109·680				
					14	755·8	0·80468	85·520	106·280				
	1·36267	30·8190 %	0·419960	0·942710					107·550			0·3075	2·579
$CdSO_4$ I					18	1024·2	0·84810	93·556	110·310				
					16	875·6	0·81570	89·502	109·723				
					15	843·3	0·83798	92·784	110·723				
	1·36289	29·4654 %	0·401580	0·961310					110·253	110·602		0·3423	3·955
II					16	944·0	0·87940	95·092	108·130				
					15	874·9	0·86938	92·894	106·851				
					14	806·0	0·85812	92·474	107·763				
	1·24211	21·3671 %	0·265400	0·976710					107·583	107·352		0·3597	4·156
											Mittel	0·3510	4·056

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	w''	s	S
$MgSO_4$ I					17	981·3	0·86038	88·798	103·207				
					16	925·6	0·86226	88·436	102·563				
					16	919·5	0·85658	88·282	103·062				
	1·11471	11·0222 %	0·122866	0·991844					102·945	103·194		0·2776	1·851
II					16	919·0	0·85613	87·954	102·736				
					16	897·0	0·83562	86·382	103·374				
					16	902·0	0·84030	85·928	102·258				
					16	902·1	0·84037	86·190	102·563				
	1·08558	8·3430 %	0·090570	0·995010					102·731	102·548		0·3180	2·120
											Mittel	0·2978	1·986
$NaCl$, $HgCl_2$					15	831·2	0·82596	98·374	119·103				
I					14	788·8	0·83980	99·595	118·594				
					15	852·7	0·84732	100·065	118·095				
	1·13310	14·9370 %	0·169250	0·963850					118·597	118·746	114·290	1·2885	23·596
II					13	746·4	0·85580	97·548	113·987				
					14	804·9	0·85694	96·530	112·645				
					15	848·9	0·84354	96·370	114·242				
	1·09528	11·0736 %	0·121286	0·973994					113·626	113·521	110·328	1·3060	23·917
											Mittel	1·2973	23·757
$2KJ$, HgJ_2					15	818·5	0·81334	112·884	138·790				
I					15	810·9	0·80578	112·695	139·855				
					16	857·6	0·79892	111·087	139·047				
	1·10148	12·2875 %	0·135344	0·966136					139·232	139·116	123·099	3·1139	135·931
II					16	884·9	0·82434	114·763	139·216				
					16	873·5	0·81373	113·353	139·300				
					15	791·5	0·78650	110·063	139·939				
	1·10380	12·2371 %	0·135073	0·968727					139·484	139·290	123·306	3·1195	136·178
III					17	956·7	0·83882	104·693	124·811				
					15	833·0	0·82775	103·657	125·229				
					16	879·6	0·81942	101·463	123·823				
	1·06491	7·9843 %	0·085026	0·979884					124·620	124·815	114·753	3·0825	134·561
											Mittel	3·1053	135·557

												Mittel	3·1053	135·557
Na_2SO_4 und $MnSO_4$	I					14	743·8	0·79190	82·456	104·124				
						14	758·0	0·80702	84·130	104·249				
						13	694·7	0·79652	82·764	103·905				
		1·12125	12·6131 %	0·141429	0·979821					104·093	103·844	103·833	0·4070	
	II					17	909·0	0·79698	81·950	102·826				
						16	876·6	0·81662	83·472	102·216				
						15	806·6	0·80152	82·474	102·898				
		1·08765	9·4696 %	0·102995	0·984655					102·645	102·824	102·817	0·3718	
												Mittel	0·3894	
Na_2SO_4 und $CdSO_4$	I					14	753·3	0·80202	82·958	103·438				
						13	716·4	0·82142	85·640	104·261				
						13	709·1	0·81304	84·248	103·621				
		1·11464	11·7962 %	0·131482	0·983158					103·774	103·976	103·967	0·3883	
	II					14	805·5	0·85760	88·734	103·469				
						14	801·2	0·85300	88·210	103·412				
						15	849·1	0·84374	87·206	103·357				
		1·09120	9·5616 %	0·104336	0·986864					103·412	103·250	103·243	0·4191	
												Mittel	0·4037	
Na_2SO_4 und $MgSO_4$	I					16	926·0	0·86264	88·924	103·083				
						16	914·4	0·85184	87·364	102·558				
						16	921·7	0·85864	87·868	102·333				
						15	853·8	0·84842	87·388	103·000				
		1·08620	8·9358 %	0·097060	0·989140					102·745	102·835	102·939	0·3587	
	II					16	914·5	0·85192	86·850	101·947				
						15	857·1	0·85168	87·332	102·540				
						15	860·6	0·85516	87·102	101·855				
						15	854·8	0·84940	87·208	102·671				
						15	837·1	0·83182	85·524	102·816				
		1·06688	7·0280 %	0·074978	0·991902					102·364	102·297	102·378	0·3769	
												Mittel	0·3678	

Aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen den Werten w und w' ist wieder ersichtlich, dass die spezifische Drehung unabhängig von der Konzentration der Lösung ist. Bei der Vergleichung der Werte unter w'' mit denen von w ergiebt sich eine vollkommene Übereinstimmung für die drei Salzmischungen, während für die beiden Doppelsalze w um 3 bis 16 Minuten grösser als w'' ist. Es folgt hieraus, dass bei den drei Mischungen die Drehungen je zweier in einer Lösung enthaltenen Sulfate sich einfach addieren, dass dies aber nicht der Fall ist für das Natriumquecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid. Es muss also bei diesen beiden Doppelsalzen eine feste chemische Verbindung eingetreten sein, ein Resultat, das man auch schon aus anderen Eigenschaften dieser beiden Substanzen gefolgert hat.

Am Ende des ersten Teiles dieser Arbeit ist bereits abgeleitet worden, dass die spezifische Drehung des Gemisches zweier Salze

$$s_1' = \frac{sl + s'l'}{l + l'}$$

sein müsste, wenn die von den beiden Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich einfach addierten. In der folgenden Tabelle finden sich die so berechneten spezifischen Drehungen neben den wirklich beobachteten.

Substanz		Spezifische Drehung beob.	berechn.
$NaCl$, $HgCl_2$	I	1·2885	1·0349
	II	1·3060	1·0349
$2KJ$, HgJ_2	I	3·1139	1·9259
	II	3·1195	1·9259
	III	3·0825	1·9259
Na_2SO_4 und $MnSO_4$	I	0·4070	0·3886
	II	0·3718	0·3886
Na_2SO_4 und $CdSO_4$	I	0·3883	0·4030
	II	0·4191	0·4030
Na_2SO_4 und $MgSO_4$	I	0·3587	0·3785
	II	0·3769	0·3785

Es ergiebt sich wieder, dass Übereinstimmung bei den Mischungen der Sulfate herrscht, nicht aber bei den beiden Doppelsalzen. Unter der Voraussetzung, dass die Drehungen sich einfach addierten, müsste auch die molekulare Drehung eines Doppelsalzes gleich der Summe der molekularen Drehungen der beiden einzelnen Salze sein, da ja die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Mengen der beiden Salze ihren Molekulargewichten proportional sind. Für die beiden Quecksilber-Doppelsalze müssten also die molekularen Drehungen sein:

		beobachtet:
$NaCl, HgCl_2$	$5{\cdot}358 + 13{\cdot}595 = 18{\cdot}953$	23·757
$2\,KJ, HgJ_2$	$2 \times 18{\cdot}984 + 46{\cdot}105 = 84{\cdot}073$	135·557.

Die Bestandteile der beiden Doppelsalze erlangen mithin, wenn sie sich zusammen in Lösung befinden, eine bedeutend grössere molekulare Drehung.

Die folgende Tabelle enthält die spezifischen und molekularen Drehungen der geprüften Substanzen.

Substanz	Formel	Spezifische Drehung	Molekulare Drehung
Pentan	C_5H_{12}	1·4525	5·811
Hexan	C_6H_{14}	1·3940	6·661
Oktan	C_8H_{18}	1·3770	8·722
Dekan	$C_{10}H_{22}$	1·3927	10·988
Amylen	C_5H_{10}	1·5891	6·180
Hexylen	C_6H_{12}	1·5970	7·453
Oktylen	C_8H_{16}	1·5116	9·406
Decylen	$C_{10}H_{20}$	1·4460	11·247
Benzol	C_6H_6	2·5918	11·230
Toluol	C_7H_8	2·3541	12·031
Äthylbenzol	C_8H_{10}	2·2632	13·327
Orthoxylol	C_8H_{10}	2·2596	13·306
Metaxylol	C_8H_{10}	2·1620	12·731
Paraxylol	C_8H_{10}	2·1718	12·789
Propylbenzol	C_9H_{12}	2·1592	14·394
Isopropylbenzol	C_9H_{12}	2·1661	14·440
Mesitylen	C_9H_{12}	1·9381	12·920
Pseudokumol	C_9H_{12}	2·0651	13·767
Isobutylbenzol	$C_{10}H_{14}$	2·0863	15·531
Cymol	$C_{10}H_{14}$	2·0004	14·892
Methylalkohol	CH_4O	0·9133	1·624
Äthylalkohol	C_2H_6O	1·0701	2·735
Propylalkohol	C_3H_8O	1·1269	3·756
Isopropylalkohol	C_3H_8O	1·1897	3·966
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	1·1740	4·827
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	1·2038	5·886
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	1·1373	5·434
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1·0043	5·518
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0·9756	5·360
Pyridin	C_5H_5N	2·0085	8·819
Aceton	C_3H_6O	1,0803	3·481
Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	1·2737	11·181
Calciumchlorid	$CaCl_2$	1·4897	9·178
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	0·9025	13·595
Quecksilberjodid	HgJ_2	1·8284	46·105
Quecksilbercyanid	$Hg(CN)_2$	0·4922	6·900
Chlorwasserstoff	HCl	2·4528	4·967
Natriumsulfat	Na_2SO_4	0.4377	3·457

Substanz	Formel	Spezifische Drehung	Molekulare Drehung
Kaliumjodid	KJ	2·0592	18·984
Mangansulfat	$MnSO_4$	0·3075	2·579
Kadmiumsulfat	$CdSO_4$	0·3510	4·056
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	0·2978	1·986
Natriumquecksilberchlorid	$NaCl,\ HgCl_2$	1·2973	23·757
Kaliumquecksilberjodid .	$2KJ,\ HgJ_2$	3·1053	135·557

Die vorliegende Untersuchung wurde im Winter 1891 und Sommer 1892 in der physikalisch-chemischen Abteilung des zweiten chemischen Universitäts-Instituts durchgeführt. Herr Geheimrat Professor Dr. Landolt, der Leiter des Instituts, unterstützte mich dabei in liebenswürdiger Weise durch seinen Rat, wofür ich demselben meinen tiefgefühlten Dank ausspreche. Gleichfalls bin ich Herrn Dr. Jahn, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, für die vielfältigen Unterstützungen und Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.

Berlin, März 1893.

Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen.

Von

Hans Jahn.

(Mit 1 Textfigur.)

Vor einiger Zeit hat Herr E. Obach[1]) nachzuweisen gesucht, dass der Quotient aus der latenten Verdampfungswärme dividiert durch die Dielektrizitätskonstante für jede Klasse von Verbindungen eine konstante Grösse ist. Dabei verglich er die von Schiff ermittelten latenten Verdampfungswärmen, die sich auf die unter Atmosphärendruck siedenden Substanzen beziehen, mit den Dielektrizitätskonstanten, welche Tereschin für dieselben Substanzen bei Temperaturen zwischen 14 — 16° bestimmt hatte. Es waren somit Zweifel an dem Bestehen der fraglichen Beziehung begründet, da es nicht vollkommen legal ist, für zwei von der Temperatur abhängige Grössen, wie es die latenten Verdampfungswärmen und die Dielektrizitätskonstanten sind, die auf ganz verschiedene Temperaturen bezüglichen Werte miteinander zu vergleichen. Da aber die von Obach aufgestellte Gesetzmässigkeit des theoretischen und praktischen Interesses nicht entbehrt, so erschien es mir der Mühe wert, zu untersuchen, ob dieselbe einfache Proportionalität in der That besteht, wenn man die auf den Siedepunkt bezüglichen latenten Verdampfungswärmen mit den auf dieselben Temperaturen bezüglichen Dielektrizitätskonstanten vergleicht. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten für den Siedepunkt ist allerdings bisher noch nicht ausgeführt worden, allein die betreffenden Werte können ohne alles Bedenken mit Hilfe der Lorentzschen Beziehung:

$$\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d} = \text{konst.}$$

berechnet werden, wenn die dem Siedepunkt entsprechenden Dichten bekannt sind. Für die letzteren haben Schiff u. a. reiches Beobachtungsmaterial beigebracht.

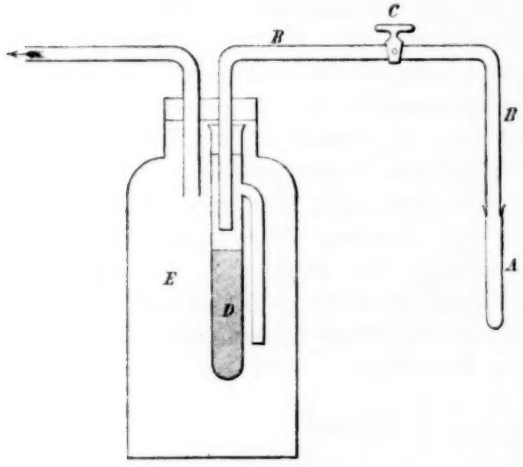
[1]) Phil. Mag. **32**, 113—125. 1891.

Die diesbezüglichen Rechnungen, denen ich die von Landolt und mir ermittelten Werte für die Lorentzsche Konstante sowie die von Schiff bei dem Siedepunkt bestimmten Dichten zu Grunde legte, ergaben nun für die Quotienten $\frac{L}{k}$, wo L die latente Verdampfungswärme k, die Dielektrizitätskonstante bezeichnet, eine nur mangelhafte Konstanz. Für die Formiate, um ein Beispiel anzuführen, findet man:

	$\frac{L}{k}$
Äthylformiat	12·27
Propylformiat	13·18
Isobutylformiat	13·82
Isoamylformiat	16·38

Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass, wenn auch nicht die einfache von Obach vermutete, so doch vielleicht eine andere Beziehung zwischen der latenten Verdampfungswärme und der Dielektrizitätskonstante besteht, so unternahm ich es, für einige der Substanzen, deren Dielektrizitätskonstanten von Landolt und mir ermittelt worden sind, die latenten Verdampfungswärmen zu bestimmen.

Im Gegensatze zu den meisten bisher ausgeführten Bestimmungen der latenten Verdampfungswärmen, bei denen die jeweiligen Substanzen in das Kalorimeter hinein-destilliert wurden, liess ich nach dem Vorgange von Chappuis und Dieterici die Substanzen aus dem Kalorimeter heraus in ein Vakuum destillieren. Als Kalorimeter benutzte ich das Bunsensche Eiskalorimeter in derselben Anordnung wie bei meinen früheren kalorimetrischen Messungen. In dem Aufnahmegefäss des Kalorimeters, das zur Erzielung einer schnelleren Wärmeabgabe mit Quecksilber gefüllt war, befand sich ein Glasröhrchen (A), das eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz enthielt. Mittelst eines Schliffstückes wurde an dieses Röhrchen das zweimal rechtwinkelig gebogene und durch den Hahn C verschliessbare Rohr B angesetzt, dessen



zweites Ende die Waschflasche *D* trug. Letztere befand sich in einer geräumigen, durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossenen Flasche *E*, die in einem Kübel mittelst Eis und Kochsalz abgekühlt wurde. Durch die zweite Bohrung des Gummistopfens wurde ein rechtwinkelig gebogenes Rohr geführt, das mit der Luftpumpe in Verbindung war.

Ich benutzte eine kleine einstieflige Luftpumpe von Edelmann, die sich vortrefflich bewährte. Die Waschflasche *D* enthielt je nach der Natur der zu verdampfenden Flüssigkeit verschiedene schwerflüchtige Lösungsmittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, Paraffinöl u. s. f.

Der Gang der Versuche war folgender. Nachdem man sich durch einige in gleichen Zeitabständen ausgeführte Kontrollwägungen von dem regelmässigen Gang des Kalorimeters überzeugt hatte, und die Luft aus der eingekühlten Flasche *E* bis auf einen Druck von 7—8 mm ausgepumpt war, öffnete man vorsichtig den Hahn *C*. Alsbald begann die Destillation der Flüssigkeit. Um das Vakuum während der Dauer des Versuches auf derselben Höhe zu erhalten, genügte es, hin und wieder einige Pumpenzüge zu thun. Nach einer Stunde wurde die Destillation durch Schliessen des Hahnes *C* unterbrochen, das Kalorimeter eine weitere Stunde sich selber überlassen, und nach der Wägung der während der Destillation ausgestossenen Quecksilbermenge noch zwei Kontrollwägungen in gleichen Zeitabständen ausgeführt. Die Menge der verdampften Flüssigkeit wurde durch Zurückwägen des Röhrchens *A* nach Beendigung des Versuches ermittelt.

Leider ist diese überaus einfache und genaue Methode nur für leicht flüchtige Verbindungen anwendbar; alle meine Bemühungen, dieselbe auch auf höher siedende Verbindungen auszudehnen, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

g das gemäss den Kontrollwägungen korrigierte Gewicht des während der Verdampfung ausgestossenen Quecksilbers;

w die dieser Quecksilbermenge entsprechende Wärmemenge in Grammkalorien;

a das Gewicht der verdampften Flüssigkeitsmenge;

$\frac{w}{a} = L$ die der Gewichtseinheit entsprechende latente Verdampfungswärme in Grammkalorien.

g	w	a	$\frac{w}{a} = L$
		Methylalkohol.	
4·0652	263·93	0·9047	291·73
5·1063	331·52	1·1311	293·09
2·8667	186·12	0·6377	291·85
			Mittel 292·22
		Äthylalkohol.	
0·9710	63·041	0·2748	229·40
0·9537	61·918	0·2706	228·82
0·3314	21·516	0·0940	228·90
			Mittel 229·04
		Äthylformiat.	
5·2701	342·15	3·0249	113·11
4·3266	280·90	2·4774	113·38
			Mittel 113·25
		Propylformiat.	
3·1591	205·10	1·9666	104·30
3·0050	194·64	1·8329	106·44
			Mittel 105·37
		Methylacetat.	
3·8125	247·52	2·1648	114·34
4·2547	276·23	2·4366	113·37
			Mittel 113·86
		Äthylacetat.	
3·4144	221·67	2·1708	102·12
4·1400	268·78	2·6314	102·15
			Mittel 102·14
		Pentan.	
2·3725	154·06	2·0539	75·01
2·2717	147·48	1·9675	74·96
2·4043	156·10	2·0946	74·70
			Mittel 74·89
		Hexan.	
2·7348	177·55	1·9907	89·19
2·9367	190·66	2·1324	89·49
2·4027	156·00	1·7550	88·88
			Mittel 89·16
		Hexylen.	
2·8490	184·97	2·0103	92·01
3·1438	204·11	2·2063	92·51
3·4537	224·23	2·4151	92·84
			Mittel 92·76
		Benzol (fest).	
1·0877	70·62	0·5150	137·12
0·9954	64·63	0·4727	136·71
0·8268	53·63	0·3937	136·34
			Mittel 136·72

g	w	a	$\frac{w}{a} = L$
		Äthylenchlorid.	
1·0908	70·82	0·8285	85·48
1·2710	82·52	0·9672	85·31
		Mittel	85·40
		Äthylidenchlorid.	
3·8264	248·43	3·2405	76·66
3·8084	247·25	3·2162	76·88
3·6917	239·68	3·1225	76·76
		Mittel	76·77

Die in der Tabelle angegebene latente Verdampfungswärme des Benzoles bezieht sich auf den starren Aggregationszustand. Zieht man die nach dem van't Hoff-Planckschen Gesetz aus der molekularen Gefrierpunkterniedrigung berechnete latente Schmelzwärme: 29·09 cal. ab, so ergiebt sich die latente Verdampfungswärme des flüssigen Benzoles bei 0° zu: 107·63 cal. Regnault hat mit Hilfe einer Extrapolation für dieselbe Temperatur den etwas höheren Wert: 109·00 cal. ermittelt. Ebenso ergab Regnaults Extrapolation für die latente Verdampfungswärme des Äthylalkoholes bei 0°: 236·5 cal. während der direkte Versuch den etwas niedereren Wert 229·04 cal. ergeben hat. Nach den Messungen von Dieterici endlich liegt die Abweichung zwischen dem von Regnault berechneten und dem direkt gefundenen Wert der latenten Verdampfungswärme des Wassers bei 0° in derselben Richtung: Regnault berechnete 606·5 cal. während Dietericis Versuche den kleineren Wert: 596·80 cal. ergaben. Die empirischen Formeln von Regnault scheinen also die Veränderlichkeit der latenten Verdampfungswärme mit der Temperatur nicht mit voller Schärfe darzustellen.

Für die vier isomeren Ester, deren Siedepunkte nicht stark voneinander abweichen, sind auch die latenten Verdampfungswärmen angenähert gleich gross; für das Äthylenchlorid dagegen und das Äthylidenchlorid, deren Siedepunkte weit voneinander abliegen, ergaben sich auch stark differierende Werte für die latenten Verdampfungswärmen.

Mit steigendem Molekulargewicht sinkt die latente Verdampfungswärme für die Alkohole und die Ester, steigt dagegen für die Kohlenwasserstoffe.

Bei dem Vergleich der von mir erhaltenen Werte und der von Schiff bei den Siedetemperaturen ermittelten latenten Verdampfungs-

wärmen mit den auf dieselben Temperaturen bezüglichen Werten der Dielektrizitätskonstanten ergab sich, dass der Ausdruck:

$$\frac{L}{d\sqrt{k}},$$

wo L die latente Verdampfungswärme, d die Dichte, k die Dielektrizitätskonstante bezeichnet, von der Temperatur unabhängig ist. Dieser Ausdruck ist ferner für isomere Verbindungen der Lorentzschen Konstante: $\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$

umgekehrt proportional, so dass das Produkt

$$\frac{L}{d\sqrt{k}}\,\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d} = c$$

eine von der Temperatur und der Konstitution unabhängige Konstante darstellt, deren Werte für die Verbindungen derselben Kategorie nur innerhalb enger Grenzen schwanken. So findet man:

	L	d	k	$\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$	c
Methylacetat					
beim Siedepunkt	94·0	0·88255	6·5146	0·73386	30·62
bei 0°	113·86	0·95448	8·0165	„	30·92
Äthylformiat					
beim Siedepunkt	92·2	0·87305	7·516	0·7843	30·21
bei 0°	113·25	0·94066	9·440	„	30·76
Äthylacetat					
beim Siedepunkt	83·1	0·8300	5·3037	0·70994	30·86
bei 0°	102·14	0·92496	6·7381	„	30·20
Propylformiat					
beim Siedepunkt	85·3	0·8075	6·4708	0·7998	33·21
bei 0°	105·37	0·90986	9·0163	„	30·85
Äthylenchlorid	85·40	1·28082	11·315	0·6048	11·99
Äthylidenchlorid	76·77	1·204	10·861	0·6368	12·34
Benzol					
beim Siedepunkt	93·5	0·8111	2·063	0·3225	25·89
bei 0°	107·63	0·90048	2·2277	„	25·83
Äthylbenzol					
beim Siedepunkt	76·4	0·76115	2·161	0·3666	25·03
m-Xylol					
beim Siedepunkt	78·3	0·7572	2·1105	0·3568	25·40
Propylbenzol					
beim Siedepunkt	71·8	0·7399	2·0835	0·3586	24·11
Mesitylen					
beim Siedepunkt	71·8	0·7372	2·0396	0·3491	23·81
Toluol					
beim Siedepunkt	83·6	0·77805	2·171	0·3609	26·32
Pentan bei 0°	74·89	0·64116	1·8112	0·3340	28·99
Hexan bei 0°	89·16	0·67761	1·8735	0·3328	31·99
Hexylen bei 0°	92·46	0·70271	2·0720	0·3743	34·21

Die in dieser Tabelle niedergelegten Daten, von denen alle auf den Siedepunkt der betreffenden Verbindungen bezüglichen unter Zugrundelegung der von Schiff ermittelten Werte berechnet sind, dürften genügen, um zu beweisen, dass die Konstante c von der Temperatur und der Konstitution unabhängig ist, und dass ihre Werte für analoge Verbindungen nahezu gleich gross sind. Nur das Propylformiat beim Siedepunkt, sowie das bei 0° untersuchte Hexylen zeigen grössere Abweichungen. Da sich der zuerst genannte Ester mit seiner bei 0° ermittelten Verdampfungswärme der Reihe vortrefflich einordnet, so bin ich geneigt, an einen kleinen Versuchsfehler in der bei dem Siedepunkt von Schiff bestimmten Verdampfungswärme zu glauben.

Bei dem Hexylen ist wahrscheinlich die Abweichung auf das leidige, alle Messungen so überaus erschwerende Polymerisierungsbestreben der Olefine zurückzuführen.

Die Alkohole geben sehr starke Abweichungen, denn die Konstante c beträgt für:

Methylalkohol	beim Siedepunkt	82·18
	bei 0°	58·23
Äthylalkohol	beim Siedepunkt	72·27
	bei 0°	52·01

Das merkwürdige Verhalten der Alkohole in Bezug auf das dispersionsfreie Brechungsvermögen, auf das Landolt und ich hingewiesen haben, legt die Annahme sehr komplexer Molekularaggregate nahe. Auch die enormen Werte der Dielektrizitätskonstanten, sowie deren starke Veränderlichkeit mit der Temperatur scheinen auf noch unaufgeklärte Molekularvorgänge zu deuten, auf die schon Regnault die Anomalien des Alkoholes bei seinen sämtlichen Messungen zurückzuführen geneigt war.

Eine Diskussion der aufgefundenen, empirischen Gesetzmässigkeit, nach der die Verdampfungswärme der Dichte und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen direkt, der Raumerfüllung durch wägbare Materie — denn diese scheint ja in letzter Instanz durch die Lorentzsche Konstante normiert zu werden — umgekehrt proportional wäre, erscheint mir verfrüht; dazu müsste die genannte Beziehung erst für eine grössere Reihe von Substanzen geprüft worden sein. Es schien mir aber, da ich vorderhand durch andere Aufgaben an der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes verhindert bin, nicht ohne Interesse zu sein, auf das wahrscheinliche Bestehen einer solchen Gesetzmässigkeit hinzuweisen.

Berlin, II. chem. Institut der Universität, Mai 1893.

Über die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung.

Von

G. Hüfner.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Dissociation des in Wasser gelösten Oxyhämoglobins kann von zweierlei Art sein. Sie kann bestehen 1. im Zerfalle grösserer Molekülkomplexe in die einzelnen kleinstmöglichen Moleküle und 2. im Zerfalle des einzelnen kleinstmöglichen Moleküls in je ein Molekül Hämoglobin und ein Molekül Sauerstoff.

Der Umfang beider Arten des Zerfalles wird ausser von anderen Bedingungen namentlich von der Konzentration der Lösung abhängig sein.

I.

Dass eine wässerige Lösung unseres Farbstoffs von 6—8% nicht bereits lauter einzelne Teilchen von kleinstmöglichem Molekulargewichte, sondern daneben höchst wahrscheinlich noch eine ganze Anzahl grösserer Molekülkomplexe, wenn nicht lauter solche, enthält, das könnte man — abgesehen von der Analogie mit zahlreichen anderen gelösten Substanzen — versucht sein auch noch aus einer Beobachtung abzuleiten, die früher einige Male bei der Photometrie seines Absorptionsspektrums gemacht worden ist. Man hatte nämlich gefunden, dass der Quotient $\frac{c}{\varepsilon}$, ein Ausdruck, worin bekanntlich c die Konzentration [1]) und ε den zugehörigen Extinktionskoëffizienten bedeutet, durchaus keine für alle Konzentrationen gültige konstante Grösse sei, sondern mit wachsender Verdünnung so lange abnehme, bis etwa die Konzentration 0·0008 erreicht sei, dass er aber von da ab auch bei weiter wachsender Verdünnung seinen konstanten Werth behalte. So giebt van Noorden [2]), der vor einer Anzahl von Jahren in meinem eigenen Laboratorium dergleichen photometrische

[1]) Unter „Konzentration" wird hier immer die in 1 Kubikzentimeter der Lösung enthaltene Gewichtsmenge gelöster Substanz verstanden.

[2]) Zeitschr. für physiolog. Chemie 4, 23—25. 1880.

Versuche an Lösungen von Hundeblutkrystallen anstellte, folgende Reihe zu einander gehöriger Werte:

c	$A = \frac{c}{\varepsilon}$	Spektralregion
0·001219	0·001033	$D\,63\,E - D\,84\,E$
0·001204	0·001054	
0·001086	0·001009	
0·000906	0·001065	
0·000872	0·001037	
0·000747	0·000984	
0·000728	0·000994	
0·000653	0·000950	
0·000592	0·000959	
0·000584	0·000992	
0·000570	0·001036	
0·000514	0·000948	
0·000431	0·000955	

Wäre der Befund unabhängig vom photometrischen Verfahren und wirklich in dem Verhalten der untersuchten Lösung selber begründet, so würde er vielleicht aussagen, dass das Extinktionsvermögen einer bestimmten Menge unseres Farbstoffs so lange hinter seinem wahren und wirklichen Werte zurückbleibe, bis eine gewisse bedeutende Verdünnung und damit Trennung der einzelnen Moleküle voneinander erreicht sei. Wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung einer Substanz und ebenso die Verminderung der Tension einer solchen Lösung nicht von der Grösse des Moleküls der gelösten Substanz, sondern nur von der Anzahl der voneinander getrennten Einzelmoleküle abhängig ist, so könnte aus den angeführten Beobachtungen hervorzugehen scheinen, dass auch das Lichtextinktionsvermögen einer gefärbten Lösung nicht einfach der Gewichtsmenge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen färbenden Substanz proportional, sondern vielmehr proportional der Anzahl der darin vorhandenen Einzelmoleküle des Farbstoffs wachse oder abnehme. Denn da die Anzahl der Einzelmoleküle mit steigender Verdünnung grösser werde, so könne der Wert $\frac{c}{\varepsilon}$ keine konstante Grösse bleiben, sondern müsse mit abnehmendem c ebenfalls kleiner werden und zwar so lange, bis keine Molekülkomplexe mehr übrig, sondern nur noch lauter Einzelmoleküle frei in Lösung wären.

Wiederholte Versuche, die ich mit meinem neuen Spektrophotometer[1]) sowohl an Lösungen von Chromalaun, wie an Lösungen von

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 562—571.

Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin in letzter Zeit hierüber angestellte, haben diese Vermutung durchaus nicht bestätigt. Ich führe die Resultate der einzelnen Versuchsreihen, in 3 verschiedenen Tabellen geordnet, hier an. Es bedeutet c die Konzentration, φ den Drehungswinkel des Nicols, bei welchem gleiche Helligkeit beider Gesichtsfelder erreicht war, und ε den Extinktionskoëffizienten.

Tabelle I.

Versuche mit Chromalaun.

c	φ	ε	$\frac{c}{\varepsilon} = A$	Spektralregion
0·04000	72·55°	1·04612	0·0382	$556\mu - 567\mu$
0·03636	70·15°	0·93816	0·0388	
0·03478	69·55°	0·91338	0·0388	
0·03333	68·52°	0·87224	0·0382	
0·03080	66·66°	0·80420	0·0383	
0·02960	65·45°	0·76288	0·0388	
			Mittel 0·0385	

Tabelle II.

Versuche mit Lösungen von Kohlenoxydhämoglobin.

n	c	φ	ε	$\frac{c}{\varepsilon} = A$	Spektralregion
46·0	0·02174	81·08°	1·61902	0·01343	$535\mu - 546\mu$
91·0	0·01099	67·42°	0·83140	0·01322	
101·0	0·00990	64·45°	0·73044	0·01355	
111·0	0·00901	62·25°	0·66394	0·01357	
121·0	0·00826	60·92°	0·62668	0·01318	
				Mittel 0·01339	

Tabelle III.

Versuche mit Lösungen von Oxyhämoglobin.

n	c	φ	ε	$\frac{c}{\varepsilon} = A$	Spektralregion
57	0·01754	77·78°	1·34870	0·01300	$325\mu - 546\mu$
71	0·01408	73·10°	1·07310	0·01312	
75	0·01333	71·18°	0·98268	0·01357	
77	0·01299	70·98°	0·97384	0·01334	
79	0·01266	70·96°	0·97296	0·01302	
83	0·01206	69·49°	0·91127	0·01324	
97	0·01031	65·90°	0·77798	0·01325	
101	0·00990	65·30°	0·75792	0·01306	
				Mittel 0·01320	

Zu diesen Tabellen sei noch bemerkt, dass die erste Konzentration der Chromalaunlösung durch Auflösen einer abgewogenen Menge des Salzes in wenig Wasser und Auffüllen dieser Lösung bis zu einer Marke im Messgefässe, die folgenden aber durch allmähliches Verdünnen der ersten Konzentration mit Wasser bereitet wurden. Dagegen wurde bei der Herstellung der verschiedenen Hämoglobinlösungen die Konzentration der unverdünnten Lösung willkürlich gleich 1 gesetzt, die Konzentration jeder andern Portion aber aus dem Masse der jeweiligen Verdünnung berechnet. Die unter c aufgeführten Grössen haben deswegen keinen absoluten Wert. n bedeutet die Anzahl der Kubikcentimeter, bis zu welcher 1 ccm der ursprünglichen Lösung verdünnt ward.

Wie man nun sieht, nimmt die Grösse A durchaus bei keinem der 3 Farbstoffe mit wachsender Verdünnung ab; vielmehr schwanken die betreffenden Werte so unregelmässig um einen bestimmten Mittelwert hin und her, dass an der wirklichen Konstanz von A in keinem Falle zu zweifeln ist.

Damit ergiebt sich zugleich aber, wie unbegründet die Vermutung ist, dass ein Zusammenhang existiere zwischen der Stärke der Lichtextinktion und dem Umfange des Zerfalles etwaiger Molekülkomplexe in Einzelmoleküle.

Eine eigentliche Analogie zwischen der Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung oder der Dampfdruckverminderung von der Zahl der in einem bestimmten Lösungsmittel gelösten Moleküle einerseits und andrerseits der Stärke der Lichtextinktion von der Zahl der im selben Lösungsmittel gelösten, Licht absorbierenden Einzelmoleküle lässt sich übrigens schon deswegen gar nicht durchführen, weil die spezifische Wirkung, oder die Konstante, welche in der diese Abhängigkeit ausdrückenden Gleichung vorkommt, im ersten Falle lediglich durch die Qualität des Lösungsmittels, im zweiten dagegen durch diejenige des gelösten Körpers bedingt ist.

Bei der erstaunlichen Grösse, welche dem Molekulargewichte des Blutfarbstoffs eigen ist, ist es nicht ohne Interesse, sich ein Bild von der Anordnung und den räumlichen Verhältnissen zu machen, wie sie in einer wässrigen Hämoglobinlösung, und zwar das eine Mal in einer sehr konzentrierten, das andere Mal in einer sehr verdünnten (bis $c = 0{\cdot}0008$), stattfinden mögen; — beide Male unter der unverbürgten Voraussetzung, dass nur Einzelmoleküle und keine Molekülkomplexe mehr zwischen den Wasserteilchen umherschwimmen.

Wir nehmen das Molekulargewicht des Hämoglobins in runder Zahl zu 15000 an und wollen nun zunächst den Fall setzen, die gesamte Hämoglobinmenge eines unverdünnten Blutes befinde sich nicht irgendwie gebunden in den Blutkörperchen, sondern sei frei im Blutwasser gelöst, und zwar betrage ihr Gewicht 150 g auf 1000 g Wasser. In einem solchen Falle kämen auf $\frac{1000}{18} = 55{\cdot}55$ Wassermoleküle $\frac{1}{15000}$, d. i. der hundertste Teil eines Moleküls Blutfarbstoff, oder also, auf 1 Molekül Blutfarbstoff kämen 5555 Wassermoleküle.

Setzen wir jetzt das Volumen eines Wassermoleküls gleich 1 ccm und nehmen um der Einfachheit willen an, dass seine Form die einer Kugel sei; nehmen wir ferner aus demselben Grunde an, dass auch das einzelne Hämoglobinmolekül die Gestalt einer Kugel habe, und endlich, dass unser Farbstoff auch im flüssigen Zustande noch das gleiche spezifische Gewicht wie im trocknen Zustande, nämlich 1·3, besitze[1]), so betrüge das Volumen eines kugeligen Hämoglobinmoleküls $\frac{15000}{18} \cdot \frac{1}{1{\cdot}3} = 641$ ccm, und sein Durchmesser wäre $= 10{\cdot}6$ cm, also etwa ebenso gross, wie der einer mässigen Kegelkugel; während dagegen das kugelige Wassermolekül nach unserer Voraussetzung nur einen Durchmesser von 12 mm haben dürfte.

Wenn nun in einer Hämoglobinlösung wie der oben angenommenen auf 1 Molekül Hämoglobin 5555 Moleküle Wasser kommen, so ist der von diesen Wassermolekülen eingenommene Raum nur $\frac{5555}{641} = 8{\cdot}5$ mal grösser als das Volumen eines Hämoglobinmoleküls allein; und wenn wir uns weiter die 5555 Wassermoleküle selbst wieder zu einer kugelförmigen Masse vereinigt denken, welche zwischen je 2 Hämoglobinkugeln eingeschoben ist, so beträgt deren Durchmesser rund 22 cm. Darnach wären aber die Mittelpunkte je zweier Hämoglobinkugeln nur $22 + 10{\cdot}6 = 32{\cdot}6$ cm voneinander entfernt, eine Entfernung, die nur 3 mal so gross sein würde als der Durchmesser einer einzelnen Hämoglobinkugel selber. Höchst wahrscheinlich existieren deshalb in einer Lösung von der angenommenen Konzentration gar keine einzelnen Hämoglobinmoleküle mehr, sondern nur noch Molekülkomplexe.

Verdünnen wir aber jetzt eine solche Hämoglobinlösung auf das 200fache, so dass die Konzentration etwa $= 0{\cdot}00075$ und für die photometrische Untersuchung in 1 cm dieser Schicht gerade brauchbar wird, so kommen auf je 1 Hämoglobinmolekül etwa 1111000 Wassermoleküle. Diese würden aber vereinigt eine Kugel geben, deren Durchmesser 128·5 cm betrüge. Folglich wären in einer solchen Lösung die

[1]) Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871. S. 54.

Mittelpunkte je zweier kugelförmiger Hämoglobinmoleküle erst 128·5 + 10·6 = 139·1 cm voneinander entfernt, eine Strecke, gegen die ein Durchmesser von 10·6 cm also immer noch keine verschwindend kleine Grösse ist.

Wenn die oben vorgeführte Betrachtung sich auch mehrfach auf unbewiesene Annahmen stützt und namentlich die Vorstellung einer einzigen, das eine Mal aus 5555, das andere Mal aus der 200fach grösseren Menge einzelner Wassermoleküle zusammengesetzten lückenlosen Wasserkugel keine ganz zutreffende ist, indem sie dem Wasser ein etwas zu kleines Volumen gegenüber demjenigen der Hämoglobinkugel einräumt, so bringt sie doch immerhin zweierlei Wahrscheinlichkeiten deutlich zur Anschauung: 1. dass die einzelnen in Lösung befindlichen Hämoglobinmoleküle sogar noch bei sehr grosser Verdünnung anziehend aufeinander wirken werden, und 2. dass in dem Masse, wie die gelösten Hämoglobinteilchen Raum für sich in Anspruch nehmen, die Aufnahme indifferenter oder wenigstens frei absorbierter Gase durch die gleiche Lösung beschränkt sein wird.

II.

Über die Dissociation des einzelnen Oxyhämoglobinmoleküls in freies Hämoglobin und freien Sauerstoff, sowie über den Einfluss der Konzentration der Lösung auf den Grad dieser Art des Zerfalles habe ich an einer anderen Stelle[1]) bereits berichtet. Ich habe dort gezeigt, inwiefern sie bedingt ist durch eine Erniedrigung des von einer Sauerstoffatmosphäre auf die Lösung ausgeübten Druckes, und dass sich — Gleichheit der Temperatur in allen Fällen vorausgesetzt — für jeden solchen Druck nach kurzem Durcheinanderschütteln von Luft und Flüssigkeit ein Zustand chemischen Gleichgewichts in letzterer herstellt, bei welchem neben einer gewissen Menge unzersetzter Substanz gleichzeitig bestimmte Mengen der beiden Zersetzungsprodukte (Hämoglobin und Sauerstoff) lose nebeneinander in der Lösung vorhanden sind.

Aus den a. a. O. mitgeteilten Beobachtungen ergab sich ferner, dass diese Dissociation in der That auch noch mit wachsender Verdünnung zunimmt, und dass namentlich die Menge des aus der Sauerstoffverbindung frei werdenden Hämoglobins im umgekehrten Verhältnisse steht zur Quadratwurzel aus der Konzentration der Lösung. Das Verhältnis lässt sich durch die Gleichung darstellen:

[1]) Archiv für Anatomie u. Physiologie. Physiolog. Abtlg. 1890, S. 1—27.

$$y = \frac{C}{\sqrt{c}}, \qquad (1)$$

worin y den dissociierten Bruchteil in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge unzersetzter Substanz, C eine Konstante und c die Konzentration der Lösung bedeutet.

Folgende kleine Tabelle zeigt den Grad der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

Konzentration	Dissociierte Prozente	
	Gefunden	Berechnet
0·2503	11·99	12·00
0·1252	17·82	16·97
0·1182	17·33	17·46
0·0834	20·22	20·79
0·0626	23·25	23·99
0·0591	24·84	24·69
0·0458	27·25	28·05
0·0354	33·09	31·91

In jedem Falle sind wir genötigt anzunehmen, dass, möge die Lösung des sauerstoffhaltigen Blutfarbstoffs konzentriert oder verdünnt sein, immer etwas freies Hämoglobin sowie etwas freier Sauerstoff ausserdem in ihr enthalten ist.

Welche Vorstellung sollen wir uns aber von dem eigentümlichen Zustande einer solchen Lösung, welche von dem merkwürdigen Nebeneinander freier Hämoglobin- und freier Sauerstoffmoleküle machen? Dürfen wir in der That annehmen, dass jene Moleküle völlig voneinander getrennt sind, da doch gerade verdünnte Lösungen von Oxyhämoglobin, in denen nach obiger Erfahrung die Dissociation bereits sehr weit vorgeschritten sein müsste[1]), das Spektrum dieser Verbindung in

[1]) Die Gleichung für den Gleichgewichtszustand einer mit Luft geschüttelten Oxyhämoglobinlösung lässt sich folgendermassen ausdrücken:

$$C h_0 = C_1 h_r 0. \qquad (1)$$

Darin sind C und C_1 die bekannten Koëffizienten und bezeichnen h_0 und h_r die in der Lösung vorhandenen Oxyhämoglobin- bezw. Hämoglobinmengen, während 0 die darin gelöste (physikalisch absorbierte) Sauerstoffmenge bedeutet. Führt man für $\frac{C_1}{C}$ das Zeichen x, für 0, weil die absorbierte Sauerstoffmenge bei sonst gleichen Bedingungen nur noch vom Partialdrucke p_0 abhängig ist, eben diese Grösse p_0, und für h_0 den Ausdruck $h - h_r$ (h, d. i. die Gesamtmenge an Farbstoff, ist ja gleich $h_0 + h_r$) ein, so ergiebt sich h_r in allen Fällen aus der Gleichung:

$$h_r = \frac{h}{1 + x p_0}. \qquad (2)$$

vollkommner Reinheit zeigen? Die Annahme einer dauernden Trennung ist wohl nicht nötig. Es genügt die Vorstellung, dass in jenem eigentümlichen Dissociationszustande ein gewisser Bruchteil sämtlicher Oxyhämoglobinmoleküle in fortwährend wechselnder Zersetzung und Neubildung begriffen ist, oder, was auf das Gleiche herauskommt, dass dabei eine gewisse Anzahl von Hämoglobinmolekülen einen fortwährenden Wechsel der mit ihnen lose verbundenen Sauerstoffmoleküle erleidet, während dies bei den noch nicht in Dissociation begriffenen Molekülen nicht der Fall, im Gegenteile der Sauerstoff hier straff vom einzelnen Hämoglobinmoleküle festgehalten ist.

In der That ist die Lockerung der beiden Teilmoleküle unter Umständen aber auch äusserlich bemerkbar. Die Freiheit der Bewegung ist ja gerade bei den Sauerstoffmolekülen gross genug, um diesen das vollständige Entweichen aus der Lösung, sei es in ein vollständiges Vakuum, sei es in einen sauerstoffärmeren [1]) Gasraum, zu gestatten.

Als eine der Wirkung des Vakuums ähnliche Erscheinung kann man es ansehen, wenn der durch Dissociation frei gewordene Sauerstoff von einer Flüssigkeitsschicht, die stärker mit ihm gesättigt ist, nach einer solchen hinströmt, wo die Sättigung niedriger oder gleich null ist. Ein solcher Diffusionsstrom kann es ja nur sein, der unausgesetzt Sauerstoff aus dem Inneren der Blutkapillaren durch deren dünne Wände

Aus den Versuchen ergab sich aber, dass der Wert von x mit abnehmender Konzentration der Lösung selbst abnimmt. Man vergleiche z. B. folgende kleine Tabelle, in welcher die zusammengehörigen Werte nebeneinander gestellt sind.

c	x
0·2503	0·4905
0·1182	0·4548
0·0834	0·4234
0·0626	0·3745
0·0591	0·3705
0·0458	0·3587
0·0354	0·2919

Eine graphische Darstellung dieser Tabelle lässt ohne weiteres erkennen, dass $x = 0$ wird, noch ehe c selber $= 0$ geworden, und daraus ergiebt sich gemäss Gleichung (2) weiter, dass bei einer Konzentration von etwa 0·001 die Grösse h_r trotz normalem Partiardrucke des Sauerstoffs doch bereits $= h$ geworden, d. h. also, dass in einer so verdünnten Lösung bereits sämtliches vorhanden gewesene Oxyhämoglobin in Hämoglobin und Sauerstoff dissociiert ist, auch wenn die Sättigung des Lösungswassers mit Sauerstoff bei dessen atmosphärischem Partiardrucke erfolgt war.

[1]) Sauerstoffärmeren, d. h. eines solchen, in welchem der Partiardruck des Sauerstoffs geringer als die Tension des gelösten und frei in der Flüssigkeit beweglichen Sauerstoffs ist.

hindurch in die Gewebsflüssigkeiten und zu den seiner bedürftigen Gewebsteilen befördert. Man denke an den, wenn auch sehr geringen, Sauerstoffgehalt der Lymphe, des Harns, der Galle und an den grösseren des Speichels. In dem Masse, wie dieser Strom bald sich verlangsamt oder ganz stockt, bald sich beschleunigt, sinkt, stockt oder wächst die Dissociation des Oxyhämoglobins. Beide Vorgänge regulieren sich gegenseitig.

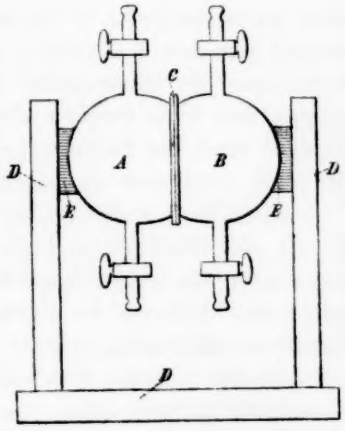
Es lag die Versuchung nahe, einen dem letzteren ähnlichen Prozess künstlich, d. h. ausserhalb des Organismus, unter Anwendung einer Oxyhämoglobinlösung in Gang zu setzen. Vielleicht konnte es gelingen, zu zeigen, dass der durch Dissociation in einer recht verdünnten Lösung eben frei werdende oder der so bereits frei gewordene Sauerstoff, wenn es ihm verwehrt ist, gasförmig zu entweichen, in der That fähig ist, innerhalb einer Flüssigkeit von einem Orte höherer zu einem solchen niederer Spannung hinzuwandern. Natürlich muss es bei einem solchen Versuche dem Hämoglobin unmöglich gemacht sein, ebenfalls mit zu wandern, wie ja der Farbstoff auch in den Blutkörperchen verhindert ist, gleichzeitig mit dem Sauerstoffe in die Flüssigkeit überzutreten.

Zu diesem Zwecke füllte ich 2 kleine gläserne, nahezu halbkugelförmige und etwa 40 ccm fassende Gefässe, die durch eine Membran von vegetabilischem Pergament von einander getrennt sind, die eine mit einer Lösung von Hämoglobin, die andere mit einer solchen von Oxyhämoglobin. Beide Lösungen waren sehr verdünnt; die eine erschien purpurviolett und ihr Spektrum besass das breite Absorptionsband des Hämoglobins; die andere dagegen war hellrot gefärbt und zeigte im Spektroskop die beiden Streifen der Sauerstoffverbindung. Die Lösung der letzteren, des Oxyhämoglobins, war durch Auflösung 1 Kubikcentimeters ausgeschleuderter frischer Blutkörperchen in etwa 160 ccm ausgekochten Wassers[1]), diejenige des Hämoglobins durch Reduktion einer Blutlösung von gleicher Verdünnung mittels eines mehrere Stunden durch sie hindurchstreichenden Stromes von mit Kalipermanganat gereinigtem Wasserstoffgas bereitet.

---

[1]) Ausgekocht wurde das Wasser, damit ausser dem vom Oxyhämoglobin stammenden Sauerstoffe keine anderweiten Spuren desselben sich mehr in Lösung befänden. — Das Auskochen des Wassers, ebenso wie das Lösen und Verdünnen des Blutes mit demselben, geschah unter Anwendung von Kunstgriffen und Apparaten, die bereits früher an anderer Stelle (Zeitschr. f. physiolog. Chemie **3**, 1 ff., ferner **10**, 218 ff.) beschrieben sind. — Die Konzentration einer so bereiteten Hämoglobin- bezw. Oxyhämoglobinlösung ist etwa = 0·0008.

Nebenstehende kleine Figur zeigt die Einrichtung des Apparates. *A* und *B* sind die beiden nahezu halbkugelförmigen Gefässe. Dieselben sind bei *c* durch die Membran von vegetabilischem Pergamente getrennt, die selber auf die ebenen Ränder beider Halbkugeln mittels Asphaltlacks luftdicht aufgekittet wurde. An jedes Gefäss sieht man weiter, oben und unten, je ein dünnes, mit gutem Glashahne versehenes Röhrchen angeschmolzen. Diese Röhrchen ermöglichen die Füllung der beiden Hohlräume mit den einzelnen Lösungen und deren dichten Abschluss von der Aussenluft. Die mit *D* bezeichneten Teile bilden ein passendes Stativ, *E*, *E* sind ein paar Korkeinlagen.



Die Füllung der Halbkugel *A* mit der purpurroten Lösung des Hämoglobins geschieht, nachdem man *A* selbst durch einen lang dauernden Strom reinen Wasserstoffgases von atmosphärischer Luft befreit, in der Weise, dass die Flüssigkeit in dem Masse unter Wasserstoffdruck aus dem Reduktionsapparate von unten eintritt, als der Wasserstoff aus einem an das obere Röhrchen befestigten und unter Wasser mündenden Schlauche entweicht. Die Füllung von *B* mit der Lösung des Oxyhämoglobins geschieht in ähnlicher Weise.

Eine Membran von vegetabilischem Pergament ist absolut undurchlässig für gelöstes Hämoglobin, gestattet dagegen dem im Wasser gelösten Sauerstoffe freien Durchtritt. Der Übertritt der geringsten Spur von Sauerstoff zur purpurroten, sehr verdünnten Lösung des Hämoglobins wird aber sofort durch das Auftreten zweier Streifen in ihrem Spektrum angezeigt.

Es wurden im ganzen 4 solche Apparate gleichzeitig nebeneinander aufgestellt. Zwei derselben waren in der oben beschriebenen Weise beschickt; im dritten aber war die Lösung des Oxyhämoglobins durch reines luftgesättigtes Wasser und im vierten durch ausgekochtes, luftfreies Wasser ersetzt.

Der dritte Versuch wurde angestellt, um zu prüfen, wieviel Zeit vergeht, bis der Übergang des Sauerstoffs aus dem luftgesättigten Wasser zur Hämoglobinlösung in der Umänderung von deren Spektrum bemerklich wird; der vierte Versuch endlich diente zur Kontrolle der Sicherheit des ganzen Verfahrens. War die Verkittung genügend, schlossen

die Hähne gut, und war das Wasser wirklich luftfrei gekocht, so durfte sich die Farbe und das Spektrum der Hämoglobinlösung bei diesem Versuche auch nach wochenlangem Stehen nicht verändern.

Im Apparat Nr. 3 war nach etwa 4 Stunden nahe an der Membran ein veränderter Farbenton und bei der Untersuchung derselben Gegend mit dem Spektroskop das Spektrum des Oxyhämoglobins neben demjenigen des Hämoglobins eben bemerkbar; nach 12 Stunden aber zeigten sich beide Streifen allenthalben deutlich ausgebildet. In Nr. 2 dagegen blieb die Purpurfarbe und das Spektrum des Hämoglobins in der That trotz noch so langem Stehen völlig unverändert.

Allein auch in den beiden Hauptversuchen, 1 und 2, konnte an der Lösung des Hämoglobins keine Änderung wahrgenommen werden: hingegen zeigte die benachbarte Lösung des Oxyhämoglobins nach 12 Stunden selber das Spektrum des Hämoglobins, ein Zeichen, dass der Sauerstoff, anstatt zu entweichen, in feste chemische Verbindung übergegangen war.

Offenbar ist die Geschwindigkeit des im Wasser diffundierenden Sauerstoffs an sich schon äusserst gering; im vorliegenden Falle aber war sie noch ausserdem durch die Dicke der angewandten Membran und den dadurch gesetzten Widerstand zu sehr verlangsamt, als dass es den einzelnen Sauerstoffmolekülen hätte gelingen können, rechtzeitig, d. h. ehe ein Verbrauch derselben durch sich bildende reduzierende Substanzen eintrat, aus der Wirkungssphäre dieser letzteren durch die Membran hindurch zu entrinnen.

Im lebenden Körper sind die Wände der Kapillaren von ganz ausserordentlicher Dünne, und wie viele auch von den losen Sauerstoffmolekülen durch etwa gebildete reduzierende Substanzen innerhalb der Kapillaren selbst in Beschlag genommen werden mögen, so wird doch dieser Verlust durch den immer neu herandrängenden Strom freier Sauerstoffmoleküle dort alsbald wieder ersetzt. —

Die Elektrolyse von Alkalisalzen.

Von

Svante Arrhenius.

[Mitgeteilt der schwedischen Akad. der Wissensch. den 8. Februar 1893.]

1. Versuchsdaten.

Folgende Versuche wurden von einigen in letzter Zeit wieder aufgetauchten Ansichten veranlasst, wonach bei der Elektrolyse von Alkalisalzen Wasser primär zersetzt werden sollte[1]) und Wasser durch Zusatz von Elektrolyten entweder eine Neigung zur elektrolytischen Dissociation bekommen oder sogar thatsächlich in seine Ionen zerfallen sollte.[2]) Schon früher habe ich gezeigt, dass die Thatsachen, aus welchen Herr Noyes den letzterwähnten Schluss zu ziehen sich veranlasst fand, keineswegs in dieser Weise benutzt werden dürfen. Die grosse Wichtigkeit dieser Frage für die Theorie der elektrolytischen Dissociation liess es mir auch wünschenswert erscheinen, Herrn Le Blancs Resultate betreffs der Elektrolyse einer näheren Prüfung zu unterwerfen, um zu erfahren, ob dieselben nicht ebenso gut oder besser mit der gewöhnlichen Ansicht zu vereinbaren wären, wonach das Wasser nicht merklich an der Elektrolyse primär teilnimmt, als mit der entgegengesetzten Meinung von Herrn Le Blanc.

Um einige praktische Erfahrung über diese Erscheinung zu gewinnen, habe ich die unten beschriebenen Versuche betreffs der Elektrolyse von Salzen von Kalium, Natrium und Lithium anstellen lassen. Eine Batterie von fünf oder sechs hintereinander geschalteten Leclanché-Elementen hatte den Kohlenpol mit einem Rheostaten, welcher bis zu 1111 Ohm geben konnte, verbunden. Die andere Klemmschraube des Rheostaten war durch einen Draht mit einem grossen Platinblech verbunden. Dieses Blech stand in einem kleinen Becherglas, in welches die zu untersuchende Lösung gegossen wurde und welches zur Regulie-

[1]) Le Blanc, diese Zeitschr. 8, 314. 1891.

[2]) Noyes, diese Zeitschr. 9, 614. 1892.

rung der Temperatur der Lösung von einem grossen, auf einem Sandbad stehenden mit Wasser gefüllten Becher umgeben war. In die Lösung tauchte übrigens ein Thermometer und eine von einem innen 3·7 mm weiten ⌊⌋-förmigen Rohr umgebene Quecksilberelektrode. Der kürzere Schenkel dieses Rohres stand einige Millimeter unter der Oberfläche der Lösung, in den längeren, durch ein Stativ befestigten Schenkel ragte ein Platindraht bis unter die Oberfläche des darin befindlichen Quecksilbers hinein. Der Platindraht war wiederum mit einem an einem etwa zwei Meter entfernten Holzstativ befestigten Stromschlüssel verbunden, dessen andere Klemmschraube durch einen Draht mit dem Zinkpol der Batterie kommunizierte. Auf diesem Stativ war ausserdem ein auf die Quecksilberelektrode eingestelltes Fernrohr aufgestellt. Durch das Fernrohr konnte man die Veränderungen, welche nach Stromschluss an der stark beleuchteten Quecksilberelektrode entstanden, verfolgen. Vermittelst eines Kronoskops wurde die Zeit nach dem Schliessen des Stromes bestimmt, bei welcher diese Veränderungen eintraten. Eine Abzweigung vom Rheostaten führte zu einem Galvanometer, welches in gewöhnlicher Weise mittelst Fernrohr und Skala abgelesen, das Mass der Stromstärke angab, welche mittelst des Rheostats verändert werden konnte.

Qualitativ verliefen die Erscheinungen folgendermassen, wenn ein Kaliumsalz[1]) sich in dem Becherglas befand. Im Momente des Schliessens hob sich der Quecksilbermeniskus, aber anfangs erschienen keine Wasserstoffbläschen. Nach etwa 20 Sekunden — diese Zeit ist von den äusseren Umständen abhängig — erschienen die ersten Wasserstoffbläschen am äusseren Rande des Quecksilbermeniskus. Wenn man vor dem Erscheinen dieser Bläschen den Strom öffnete, so entstand — falls der Strom nicht zu schwach gewesen war — eine recht heftige Wasserstoffentwickelung, welche zeigte, dass im Quecksilber Alkalimetall befindlich war. Dieser Strom von Wasserstoffblasen wurde noch stärker, wenn man einen Platindraht in den Quecksilbermeniskus hineintauchte, in welchem Fall die meisten Bläschen vom Platindraht ausgingen. Weiter zeigte es sich, dass dieser Platindraht amalgamiert wurde, ein Anzeichen für die Anwesenheit von Alkalimetall im Quecksilber. Die entwickelte Wasserstoffmenge konnte bei den stärksten verwendeten Strömen ein Volumen von zwischen 1 und 2 cc (20° und 750 mm Druck) erreichen.

Wenn der Strom nicht vor dem Erscheinen der ersten Wasserstoff-

[1]) Sulfat, Karbonat und Acetat eignen sich dazu am besten, Nitrat und besonders Chlorid geben unregelmässige Resultate.

bläschen abgebrochen wurde, so setzte die Elektrolyse fort. Die Wasserstoffbläschen fingen an vom Meniskus aufzusteigen in anfangs zunehmender Menge, um zuletzt, wenn die Stromstärke gross genug war (über 0·02 Amp.), eine vom höchsten Punkt des Meniskus aufsteigende dichte Nebelsäule zu bilden. Die Ausbildung dieser Säule geschah so plötzlich, dass man den ersten Moment ihres Auftretens recht sicher bestimmen konnte.

Um einige quantitative Anhaltpunkte über diese Erscheinung zu bekommen, untersuchte ich die zwischen Stromschluss und Auftreten der ersten Wasserstoffbläschen verlaufende Zeit in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke, der Temperatur, Konzentration und Natur der Lösung. Um einigermassen sichere Resultate zu erhalten, erwies es sich nötig, die Glasröhre, welche die Quecksilberelektrode enthielt, vor jedem Versuch mit destilliertem Wasser auszuspülen und nachher zu trocknen. Das Quecksilber wurde auch immer (in jeder Versuchsreihe) zu derselben Höhe eingefüllt. Dessenungeachtet variierten die Zeiten nicht unbedeutend (vergl. die nachstehenden Tabellen) und zur Erlangung eines einigermassen richtigen Mittelwertes war es deshalb nötig, ziemlich viele Beobachtungen anzustellen.

Erst wurde der Einfluss der Stromstärke untersucht. Die Temperatur war 20°, und der Abstand vom Rande des Quecksilbermeniskus bis zum Rande der Glasröhre war 4 mm. Ich erhielt folgende Resultate für 2-n. KNO_3-Lösung. W bedeutet den eingeschalteten Widerstand des Rheostaten, i die Stromstärke in Amp., t die Zeit des Erscheinens der ersten Wasserstoffbläschen nach dem Stromschluss.

$W = 0$ Ohm	$i = 0{\cdot}148$ Amp.	$t = 13$ Sek.	$it = 1{\cdot}92$ Coul.
20	0·088	17	1·50
40	0·065	26	1·69
100	0·036	22	0·79
300	0·0164	31	0·51
1000	0·0065	33	0·21

Die Unsicherheit der Beobachtung wächst stark, wenn die Stromstärke abnimmt, weshalb die drei letzten Ziffern mit relativ grossen wahrscheinlichen Fehlern behaftet sind. Die Zeit t wächst allmählich, während i abnimmt, aber die Zunahme ist sehr klein. Natürlich muss t unendlich werden, wenn i zu Null geht[1]). Dagegen ist die mit $i \cdot t$

[1]) Bei den von v. Helmholtz (Wied. Ann. **11**, 737, 1880) studierten Konvektionsströmen erreicht i einen endlichen von Null verschiedenen Wert, und t bleibt doch unendlich. Ein ähnlicher Fall tritt auch ohne Zweifel bei Benutzung von Quecksilberelektroden auf.

proportionale ausgefällte K-Menge, welche vor dem Erscheinen des ersten Wasserstoffbläschens ausgeschieden sein muss, im höchsten Mass von der Stromstärke abhängig und zwar so, dass die ausgeschiedene K-Menge um so grösser sein muss, je grösser die Stromstärke ist.

Auch über die Zeit, welche zwischen Stromschluss und dem Auftreten der heftigen Wasserstoffentwickelung in einer von der Mitte des Meniskus aufsteigenden Säule verfliesst, habe ich einige Versuche anstellen lassen[1]). Die Temperatur war 20°. In allen folgenden Versuchen stand der Meniskus so hoch, dass sein oberster Punkt nach Stromesschluss in die durch das Ende des Röhrenschenkels gelegte Fläche fiel.

Lösung	Stromstärke (i)	Zeit (t)	it	
1-n. K_2SO_4	0·13	103	13·4	
„	0·099	143	14·2	
„	0·019	930	17·7	Mittel 15·1
$^1/_2$-n. K_2SO_4	0·115	121	13·9	
„	0·098	192	18·8	
„	0·050	302	15·1	Mittel 15·9.

Die Zeit nimmt sehr stark zu, während die Stromstärke abnimmt, und zwar ungefähr dieser umgekehrt proportional. Jedoch scheint das Produkt $i.t$ etwas mit t zuzunehmen, was auch natürlich ist, da eine gewisse Stromstärke nötig ist, damit ein solcher heftiger Wasserstoffgas-Strom entsteht. Wenn man also i unter diesen Wert sinken lässt, so muss t, und damit auch $i.t$, unendlich werden. Wenn man aber, wie in den oben erwähnten Versuchen, nicht allzu nahe an diese Grenze kommt, scheint it ziemlich konstant zu bleiben, unabhängig sowohl von der Stromstärke als auch von der Konzentration. Wegen der geringen Anzahl der diesbezüglichen Versuche muss dieser Schluss aber mit einer gewissen Reserve ausgesprochen werden.

Ich gehe jetzt zu den Versuchen über, in welchen die Temperatur, die Natur und Konzentration der Lösung verändert wurde. Wegen des jedenfalls ziemlich unerheblichen Einflusses der Stromstärke auf die zur Entwickelung der ersten Gasbläschen nötige Zeit wurde in diesen Versuchen die Stromstärke annähernd konstant um 0·05 Amp. gehalten. t bedeutet diese Zeit in Sek., K die angewandte Lösung, ϑ die Temperatur in Celsiusgraden. Für jede Versuchsreihe ist das Mittel von i und von t gegeben.

---

[1]) Die folgenden Versuche sind von Frl. S. v. Rudbeck ausgeführt.

Lösung (K)	Temp. (ϑ)	Stromstärke (i)	Zeit (t)	Mittel (i)	Mittel (t)
1-n. K_2SO_4	83°	0·058	11		
„	„	0·052	13		
„	„	0·053	7		
„	„	0·051	6		
„	„	0·052	7	0·053	7·6
„	„	0·052	6·5		
„	„	0·053	6·7		
„	„	0·054	5		
„	„	0·053	6·5		
„	49°	0·053	8·7		
„	„	0·055	7		
„	„	0·053	14	0·054	8·9
„	„	0·055	8·7		
„	„	0·053	7·3		
„	„	0·053	7·7		
„	20°	0·057	25		
„	„	0·048	30		
„	„	0·057	20		
„	„	0·052	25		
„	„	0·057	30		
„	„	0·052	20	0·053	25·4
„	„	0·052	20		
„	„	0·051	36		
„	„	0·051	25		
„	„	0·053	24·7		
„	„	0·052	24		
0·5-n. K_2SO_4	20°	0·047	17		
„	„	0·046	16·2		
„	„	0·050	15		
„	„	0·057	16		
„	„	0·048	13		
„	„	0·052	15		
„	„	0·058	11	0·053	14·6
„	„	0·053	8·8		
„	„	0·048	14		
„	„	0·058	13		
„	„	0·057	18		
„	„	0·058	17		
„	„	0·059	15		
„	„	0·052	17·5		
0·25-n. K_2SO_4	20°	0·061	7		
„	„	0·047	9	0·053	7
„	„	0·061	5		
1-n. $KC_2H_3O_2$	20°	0·056	17·5		
„	„	0·057	25·7	0·059	20·9
„	„	0·056	18·5		
„	„	0·059	22		

Lösung (K)	Temp. (ϑ)	Stromstärke (i)	Zeit (t)	Mittel (i)	Mittel (t)
1-n. KNO_3	20°	0·057	14		
„	„	0·059	25		
„	„	0·058	16	0·058	18·2
„	„	0·060	22		
„	„	0·056	16		
„	„	0·060	16		
2-n. Na_2SO_4	20°	0·056	1·5		
„	„	0·056	2		
„	„	0·045	1·5	0·054	1·6
„	„	0·055	1·5		
„	„	0·057	1·5		
2-n. Li_2SO_4	20°	0·046	4		
„	„	0·055	5	0·051	4·3
„	„	0·052	4		
1-n. Li_2SO_4	20°	0·052	2		
„	„	0·053	4		
„	„	0·052	3·5		
„	„	0·048	3·5	0·051	3
„	„	0·047	2·5		
„	„	0·052	2·5		
„	„	0·049	3		
0·5-n. Li_2SO_4	20°	0·048	1·5		
„	„	0·048	3·5		
„	„	0·053	2	0·051	2·4
„	„	0·053	2·5		
„	„	0·052	2·5		
1-n. $LiC_2H_3O_2$	20°	0·053	4		
„	„	0·047	5		
„	„	0·053	4		
„	„	0·050	3·7	0·051	4·4
„	„	0·050	5		
„	„	0·052	5		
„	„	0·050	3·8		

Wie ersichtlich, enthält diese Tabelle nur Versuche über Sauerstoffsalze der Alkalimetalle. Einige Chloride wurden auch untersucht, sie ergaben aber, wahrscheinlich wegen der Lösung von Chlor in der Versuchsflüssigkeit, so unsichere Resultate, dass man von ihrer näheren Untersuchung absehen musste. Am meisten für die Untersuchung zugänglich, wegen der langen Versuchszeit, waren die Kaliumsalze, weshalb dieselben vorwiegend in Betracht gekommen sind.

Aus diesen Versuchen gehen folgende Regelmässigkeiten hervor.

1) Die zur Erscheinung von Wasserstoffbläschen nötige Zeit ist um so grösser, je niedriger die Temperatur. (Versuche sind nur mit K_2SO_4 angestellt.)

2) Diese Zeit wächst mit der Konzentration.

3) Diese Zeit ist von derselben Grössenordnung für alle Kaliumsalze untereinander (in 1-n.-Lösung). Viel geringere Zeit brauchen die Lithiumsalze, und am geringsten ist die Zeit für die Natriumsalze (Na_2SO_4).

Untersucht man in dieser Weise H_2SO_4 (in etwa fünfprozentiger Lösung), so findet man, dass auch bei den geringsten angewandten Stromstärken (0·006 Amp.) der Wasserstoff augenblicklich nach dem Stromschluss, und zwar in grossen Blasen erscheint[1]). Die Elektrolyse der Alkalisalze verhält sich demnach ganz anders wie diejenige der Schwefelsäure. Die aus der vorstehenden Tabelle hervorgehenden Regelmässigkeiten zeigen auch, dass wir hier mit einer Erscheinung zu thun haben, welche nicht von Zufälligkeiten bedingt ist.

Es scheint mir nach diesen Versuchen unmöglich, die primäre Ausscheidung der Alkalimetalle zu bezweifeln. Und es wird, entgegen Herrn Le Blancs Ansicht, Metallamalgam gebildet, obgleich dasselbe nach Öffnung des Stromes Wasserstoff austreibt[2]). Nun könnte man ja meinen, und zu dieser Annahme ist Herr Le Blanc genötigt, dass die primären Zersetzungsprodukte von der zur Zersetzung benutzten elektromotorischen Kraft abhängig sind. So könnte z. B. in unserem Fall Wasser primär bei niederen elektromotorischen Kräften zerlegt werden, bei höheren aber das Alkalisalz. Herr Le Blanc sagt auch über die Elektrolyse von Essigsäurelösung[3]): „Dies alles erklärt sich jetzt höchst einfach. Verwende ich ganz schwache elektromotorische Kräfte, so wird nur der Vorgang vor sich gehen, der die geringste Arbeitsleistung erfordert, also z. B. bei der Essigsäure die primäre Zersetzung des Wassers, steigere ich die Kraft, so werden auch Säureradikale selbst herausgerissen werden (auch primär), denn bei heftigen Einwirkungen geht niemals mehr der Vorgang allein vor sich, der die geringste Arbeitsleistung erfordert, es tritt ein Teilungsverhältnis ein zwischen beiden Vorgängen."

Für Kaliumsalze nimmt auch Herr Le Blanc an, dass bei geringen elektromotorischen Kräften der primäre Vorgang verschieden ist, je nachdem man Quecksilberelektroden oder Platinelektroden benutzt. Im ersten Falle sollte das Kalium, im zweiten Wasserstoff an der negativen Elektrode sich ausscheiden. Wenn man diese Ansichten konsequent weiterführen wollte, so würde man vermutlich alle möglichen elektrolytischen Produkte als primär ausgeschieden ansehen müssen.

[1]) Vergleiche damit die Analogie in der Ausscheidungsform von z. B. Ni aus $NiN_2H_8S_2O_8$ resp. aus $NiSO_4$.

[2]) Le Blanc, l. c. 319. [3]) Le Blanc, l. c. 317.

In unserem Fall (Elektrolyse von K_2SO_4) scheidet sich K aus, und zwar, so weit man beobachten kann, K allein und kein H, oder in so verschwindender Menge, dass es sich der Beobachtung entzieht. Wenn man aber den Strom öffnet, so zersetzt das K allmählich naheliegendes Wasser, es ist folglich eine grössere Arbeitsleistung erforderlich, um K auszuscheiden, als um Wasser zu zersetzen. Wenn wir nun auch dies für eine „heftige Einwirkung" ansehen, so sollte doch ein Teilungsverhältnis eintreten und beide Vorgänge zur Erscheinung kommen. Aber trotzdem sieht man anfänglich nichts von der Wasserzersetzung. Sie tritt erst später ein.

Im Anschluss an die bisher vorherrschenden Ansichten ist die folgende Betrachtungsweise zu verwenden. Kalium wird allein primär ausgeschieden (die Wasserstoffmengen, welche aus der durch Hydrolyse entstandenen freien Säure ausgeschieden werden, können ebenso wie diese Säuremenge vollkommen vernachlässigt werden). Das durch die primäre Elektrolyse gebildete Kaliumamalgam zersetzt das Wasser der Lösung, ziemlich unabhängig von der Elektrolyse, nach den Gesetzen, welche für gewöhnliche Reaktionsgeschwindigkeiten gelten. So erhöht eine vergrösserte Temperatur diese Reaktionsgeschwindigkeit, und die Zeit, welche verstreicht, bevor die Wasserstoffbläschen erscheinen, wird folglich vermindert. Die Leichtigkeit, mit welcher K-Ionen in die Flüssigkeit hineintreten, ist um so grösser (vgl. unten), je weniger K-Ionen in der Flüssigkeit befindlich sind, infolge dessen erscheinen die Wasserstoffbläschen um so früher, je verdünnter die Lösung ist. Verschiedene K-Salze müssen untereinander in dieser Beziehung ungefähr gleich sein, da in allen Fällen K-Amalgam entwickelt wird, dagegen wird die Reaktionsgeschwindigkeit eine andere (und zwar grössere) für Lithiumamalgam oder (noch grösser) für Natriumamalgam.

Die Verschiedenheiten in den Ziffern, welche unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen sind, können auch leicht verstanden werden. Es genügt, mit v. Helmholtz[1]) daran zu erinnern, dass die Ausscheidung von Wasserstoffbläschen eine Erscheinung ist, welche eine gewisse Analogie mit dem Sieden einer Flüssigkeit bietet. Die Bläschen entwickeln sich immer anfangs an den Röhrenwandungen (d. h. nahe der Kontaktstelle zwischen Quecksilber und Glas) ebenso wie beim Sieden an den Gefässwänden. Die Leichtigkeit der Ausscheidung scheint um so grösser zu sein, je tiefer die Röhrenwandungen benetzt sind. Und obgleich die Behandlung der Elektrodenröhre vor jedem Versuch so weit als möglich

[1]) v. Helmholtz, Sitz.-Ber. d Berl. Ak. 1883, 1. 663.

gleichmässig vorgenommen wurde, ist es leicht zu verstehen, dass hier Zufälligkeiten einspielen.

Der Umstand, welcher Herrn Le Blanc zu seinem Schluss geführt hat, dass Wasser primär elektrolysiert wird, kann folgendermassen kurz zusammengefasst werden. Wenn man einen äusserst schwachen elektrolysierenden Strom durch eine Alkalisalzlösung leitet, so ist die zur Zersetzung nötige elektromotorische Kraft in sehr vielen Fällen von der Natur des Salzes unabhängig (2·0—2·2 Volts). Ähnliches gilt für die Säuren (1·6 — 1·7 Volt). Diese Thatsache schien Herrn Le Blanc mit den herrschenden Ansichten, dass Wasser nur sekundär zersetzt wird, unvereinbar, indem er nach denselben verschiedene Werte (von dem negativen Radikal abhängig) erwartet hatte. Ich glaube aber, dass dieser Schluss übereilt ist, und werde im folgenden zu zeigen versuchen, dass die alten Ansichten auch den von Herrn Le Blanc beobachteten Verlauf der Erscheinung verlangen.

2. Veränderlichkeit der Polarisation mit der Konzentration.

Die elektromotorische Kraft zwischen zwei Punkten 1 und 2 ist gleich der Arbeit, welche nötig ist, um die Einheit der positiven Elektrizitätsmenge zwischen diesen Punkten von 2 zu 1 überzuführen. Mit Hilfe dieser Definition können wir die elektromotorische Kraft berechnen zwischen zwei Amalgamen von den Konzentrationen c_1 und c_2 in Bezug auf ein bestimmtes im Quecksilber gelöstes Metall, welche durch ein Salz vom selben Metall in Lösung und durch eine metallische Leitung verbunden sind. Das Metall kann nämlich von dem Amalgam der Konzentration c_1 zu demjenigen der Konzentration c_2 überführt werden, wobei gleichzeitig eine entsprechende Elektrizitätsmenge durch das so geformte galvanische Element passiert. Nehmen wir die Menge Metall so gross, dass sie der Elektrizitätseinheit entspricht (das elektrochemische Äquivalent), so können wir diese Arbeit nach dem van't Hoff-Avagadroschen Gesetze berechnen und folglich damit den Wert der elektromotorischen Kraft bestimmen. Diese Berechnung ist von v. Türin[1]) und von G. Meyer[2]) ausgeführt worden. Man findet so E in Volts:

$$E = 19{\cdot}08 \frac{q}{M} \cdot A \cdot T \log_{10} \frac{c_1}{c_2}$$

oder wenn man den Wert von q (das elektrochemische Äquivalent des Wasserstoffs) 0·00001037 einführt

[1]) v. Türin, diese Zeitschr. **5**, 340. 1890; **7**, 221. 1891.
[2]) G. Meyer, diese Zeitschr. **7**, 480. 1891.

$$E = 0{\cdot}0001979 \cdot T \cdot \frac{A}{M} \log_{10} \frac{c_1}{c_2},$$

wo A das Äquivalentgewicht des betreffenden Metalles und M sein Molekulargewicht in der Quecksilberlösung bezeichnet. Durch Anwendung dieser Formel auf Versuche, bei welchen c_1, c_2 und E experimentell bestimmt wurden, fand G. Meyer, dass alle untersuchten in Quecksilber aufgelösten Metalle ein Molekulargewicht M besitzen, welches innerhalb der Versuchsfehler mit dem Atomgewicht derselben Metalle übereinstimmt. Es kommen folglich die Metalle in Quecksilber gelöst in Form von einfachen Atomen vor, ein Schluss, welcher sehr gut mit den Ergebnissen von direkten Bestimmungen übereinstimmt [1]).

In genau derselben Weise ist die elektromotorische Kraft berechnet worden, welche nötig ist, um ein Ion (Molekulargewicht M) von einer Lösung der Konzentration c_1 zu einer Lösung der Konzentration c_2 (in Bezug auf das Ion) zu überführen [2]). Man findet dafür genau dieselbe Formel wie oben.

Bezeichnet demnach E_1 die elektromotorische Kraft, welche nötig ist, um ein Ion aus 1-normaler Lösung (in Bezug auf das Ion) in ein Amalgam, welches in Bezug auf das ausgeschiedene Metall 1-normal ist, hinüberzuführen, so wird die entsprechende elektromotorische Kraft, welche nötig ist, um ein Ion aus n_1-normaler Lösung in ein c_1-normales Amalgam hineinzutreiben,

$$E = E_1 + 0{\cdot}0001979\, T \cdot A \left(\frac{1}{M} \log c_1 - \frac{1}{M_0} \log n_1 \right),$$

wo A das Äquivalentgewicht des Ions ist, M das Molekulargewicht des Metalls im Amalgam und M_0 dasjenige des Metalls als Ion in der Lösung bezeichnet. Für Alkalimetalle, welche sowohl in Amalgam als auch in Lösung als Atome vorkommen, sind A, M und M_0 untereinander gleich, wodurch die Formel vereinfacht wird.

Wenn man nun nicht Quecksilber als Elektrode verwendet, sondern wie gewöhnlich Platin, so sind die Verhältnisse in der Hauptsache dieselben. Das Alkalimetall wird auf der Oberfläche des Platins ausgefällt und dringt bis zu einer sehr geringen Tiefe in dasselbe hinein. Es wird aber in diesem Fall die Konzentration der Oberflächenschicht viel schneller als beim Quecksilber einen bestimmten endlichen Wert erreichen [3]). Vielleicht tritt auch eine kleine Verschiedenheit dadurch ein,

[1]) Heycock and Neville, Journ. Chem. Soc. **55**, 666. 1889; **57**, 376. 1890. Tammann, diese Zeitschr. **3**, 443. 1889. W. Ramsay, diese Zeitschr. **3**, 359. 1889.

[2]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 137. (1889).

[3]) Vgl. Arons Beobachtungen betreffs O und H, Wied. Ann. **41**, 473 (1890).

dass das Molekulargewicht M des Alkalimetalls in der festen Lösung nicht gleich dem Äquivalentgewicht ist, sondern ein vielfaches davon, in welchem Fall natürlich der Bruch A/M nicht gleich eins sondern geringer wird.

Was oben von der negativen Elektrode gesagt worden ist, gilt gleichfalls für die positive Elektrode. Das negative Ion wird an der Oberfläche des Platins ausgefällt und bildet daselbst eine Oberflächenschicht von einer gewissen Konzentration. Die zur Überführung des negativen Ions zur Platinelektrode nötige elektromotorische Kraft heisse E', welches von der Form ist:

$$E' = E_1' + 0{\cdot}0001979\ T \cdot A' \left(\frac{1}{M'} \log_{10} c_1' - \frac{1}{M_0'} \log n_1' \right),$$

wo die oben gestrichelten Buchstaben auf das negative Ion Beziehung haben. Die totale zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft wird:

$$P = E + E'$$

oder:

$$P = E_1 + E_1' + 1{\cdot}979 \cdot 10^{-4} \cdot T \left\{ A \left(\frac{1}{M} \log c_1 - \frac{1}{M_0} \log n_1 \right) + A' \left(\frac{1}{M'} \log c_1 - \frac{1}{M_0} \log n_1' \right) \right\},$$

die Buchstaben P, E_1, M und c_1 beziehen sich natürlich in dieser Formel auf Platin.

Natürlich müssen alle Konzentrationen Bezug haben auf die Schichten, welche in der unmittelbaren Nähe der Berührungsfläche zwischen Elektrode und Flüssigkeit liegen.

Diese Umstände charakterisieren die rein primäre Elektrolyse, bei welcher der Einfluss von sekundären Reaktionen nicht in Betracht kommt. Von dem Anfangswert Null [1]) steigt die Polarisation allmählich, indem die Konzentration der Bestandteile, welche als Ionen in der Flüssigkeit auftreten, in den Elektroden wächst. Wenn die äussere elektromotorische Kraft immer vergrössert wird, geht diese Erscheinung so weit,

[1]) Beim Eintauchen der Elektroden in die zu elektrolysierende Flüssigkeit müssen die Elektroden sich anfangs mit einer solchen Menge von den Ionen spontan beladen, dass c_1 und c_1' Werte annehmen, welche P gleich null ergeben. Alle beide Elektroden laden sich natürlich in derselben Weise, und da diese Ladung in den meisten Fällen verschwindend klein ist, wird die Ladung momentan vor sich gehen. Die in der Flüssigkeit befindlichen Ionen kommen folglich beim Eintauchen in einem Gleichgewichtsverhältnis zu stehen mit den in den Elektroden befindlichen, so dass die Menge der in den Elektroden absorbierten von Elektrizität befreiten Ionen mit der Menge von Ionen in der Flüssigkeit wächst und, falls sie gleiches Molekulargewicht besitzen, sind die Mengen einander proportional.

dass die beiden Elektroden sich zuletzt mit den von Elektrizität befreiten Ionen bedecken, wonach offenbar c_1 und c_1' nicht weiter steigen können[1]). Dann kann P nur etwas zunehmen durch die Abnahme von der Konzentration (n_1 und n_1') der Flüssigkeit in Bezug auf die Ionen. Die Elektrolyse eines Salzes aus einem Schwermetall oder Wasserstoff mit Chlor, Brom oder Jod würde diesen typischen Fall aufweisen, wenn man von der geringen Diffusion des Haloïds in der Flüssigkeit absehen wollte.

Aber in den meisten Fällen spielen die sekundären Prozesse eine sehr wichtige Rolle und eine um so mehr bedeutende, je grösser die Reaktionsgeschwindigkeit ist, mit welcher sie sich vollziehen. Schon die Auflösung des einen (z. B. des negativen) ausgefällten Körpers in der Flüssigkeit und seine allmähliche Diffusion von der Elektrode und Verbindung mit dem auf der anderen Elektrode ausgefällten Körper kann, wenn die Zeit unbegrenzt lang ist, die Konzentration c_1', und damit auch c_1, so stark erniedrigen, dass man mit einer beliebig kleinen elektromotorischen Kraft einen beständigen Strom erhalten kann[2]).

Weit kräftiger wirken jedoch die eigentlichen sekundären Prozesse durch ihre Verringerung der Konzentration c_1 und c_1', indem sie im allgemeinen ungemein viel schneller verlaufen als die Diffusion. Nehmen wir nun z. B. an, wir haben eine Quecksilberelektrode, an welcher Kalium sich entwickelt hat, so reagiert dies mit dem umgebenden Wasser nach der Gleichung:

$$K + H_2O = \overset{+}{K} + \overline{OH} + \tfrac{1}{2}H_2.$$

Diese Reaktion verläuft spontan und ist folglich mit einem gewissen Verlust an Arbeit (freier Energie) verbunden. Nennen wir wie früher E_1 die Arbeit, welche nötig ist, um $\overset{+}{K}$ aus 1-normaler Lösung in ein 1-normales (mit Bezug auf K) Amalgam zu überführen, F_1 die Arbeit, welche nötig ist, um Wasser (die Konzentration wird für Wasser in Lösungen als konstant = 55·5 angesehen) in $\overline{OH}$ und $\frac{1}{2}H_2$ zu überführen, wenn die Lösung in Bezug auf das Ion $\overline{OH}$ und H_2 1-normal ist, so wird der Arbeitsverlust im vorliegenden Fall

$$Q = -E_1 + F_1 + 1{\cdot}979.10^{-4}.T\left(\frac{A}{M_0}\log n_1 - \frac{A}{M}\log c_1 + \log p + \frac{1}{2}\log q\right)$$

Volt-Coulombs, wenn die Körper in der Menge eines elektrolytischen

[1]) Offenbar gilt das van't Hoff-Avogadro'sche Gesetz nicht so weit, sondern die obenstehende Formel muss für diesen Fall etwas modifiziert werden in Bezug auf die Glieder, welche c_1 und c_1' enthalten.

[2]) v. Helmholtz, Wied. Ann. **11**, 737 (1880).

Äquivalents reagieren. p und q sind die Konzentrationen von $\overline{OH}$ und H_2 in der Nähe der Elektrode.

Gleichgewicht findet statt, wenn $Q = 0$ ist. Dieselbe Formel kann natürlich auf Platinelektroden verwendet werden, wenn man E_1 den entsprechenden Wert erteilt.

An der positiven Elektrode spielen sich ebensolche Prozesse ab. Wenn wir z. B. KNO_3 elektrolysieren, fällt NO_3 bis zu einer gewissen Menge auf das Platin aus, die ausgefällte Menge reagiert aber unabhängig von der Stromstärke mit dem umgebenden Wasser nach der Formel

$$NO_3 + \tfrac{1}{2} H_2O = \overset{+}{H} + \overline{NO_3} + \tfrac{1}{4} O_2.$$

Diese Reaktion giebt Anlass zu einem Arbeitsverlust Q', wo

$$Q' = -E_1' + F_1' + 1{\cdot}979.10^{-4}.T\left(\frac{A'}{M_0}\log n_1' - \frac{A'}{M'}\log c_1' + \log r + \frac{1}{4}\log s\right)$$

Volt Coul., wo F_1' diejenige Arbeit repräsentiert, welche nötig ist, um $\frac{1}{2} H_2O$ in $\overset{+}{H}$ und $\frac{1}{4} O_2$ (zur Menge eines elektrolytischen Äquivalentes) von den Konzentrationen 1 umzusetzen. r und s sind die in der Nähe der Elektrode stattfindenden Konzentrationen von $\overset{+}{H}$ und von O_2.

Auch in diesem Fall wird natürlich $Q' = 0$, wenn Gleichgewicht stattfindet. Die Reaktionen bei den Elektroden verlaufen mit einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn wir die Reaktionszeit beliebig lang nehmen, können wir uns beliebig nahe dem Gleichgewichtszustand annähern, d. h. Q und Q' so nahe an Null bringen, wie wir wollen. Verfahren wir jetzt folgendermassen mit der Elektrolyse. Schliessen wir den Strom für ausserordentlich kurze Zeit, so dass die Konzentrationen sich nur unendlich wenig ändern, lassen wir dann die elektrolytische Zelle stromlos stehen, bis die sekundären Reaktionen so weit fortgeschritten sind, dass wir Q und Q' ohne merklichen Fehler gleich null setzen können. Wiederholen wir diese Operationen das eine Mal nach dem anderen, so entspricht dies dem Effekt, dass wir einen ausserordentlich schwachen Strom durch die Zersetzungszelle gehen lassen. Durch die sekundären Reaktionen vergrössern sich die Mengen von $\overline{OH}$, H_2, $\overset{+}{H}$ und O_2, d. h. die Mengen log p, log q, log r und log s nehmen geschwind zu (p, q, r und s sind nämlich von Anfang an ausserordentlich gering; p und r etwa 10^{-7}-normal, q und s etwa 10^{-41}-normal), wenn kein Wasserstoff und Sauerstoff absorbiert sind (vgl. weiter unten). Dagegen ändern sich log n_1 und log n_1' nicht merklich, da n_1 und n_1' (welche ungefähr gleich der Normalität des elektrolysierten Salzes

kommen) von Anfang in recht grosser Menge vorhanden sind. Damit Q und Q' Null bleiben (eigentlich beliebig wenig von Null verschieden bleiben) muss dann auch c_1 und c_1' zunehmen. D. h. zufolge des Stroms nehmen die Konzentrationen der an den Elektroden ausgeschiedenen Körper zu, gleichzeitig mit der Zunahme von sekundären Produkten. Damit muss auch die elektromotorische Kraft P, welche gerade zur Elektrolyse nötig ist, erhöht werden. Um unsere Versuchsbedingungen inne zu halten, müssen wir folglich die elektrolysierende elektromotorische Kraft sehr langsam wachsen lassen. Da nun Q und Q' gleich null sind, können wir zu P diese Grössen addieren, ohne dass P dadurch verändert wird. Wir erhalten in dieser Weise

$$P+(Q+Q')=E_1+E_1'+1{\cdot}979.10^{-4}.T(\log p+\tfrac{1}{2}\log q+\log r+\tfrac{1}{4}\log s).$$

E_1, E_1', c_1, c_1', n_1 und n_1' verschwinden.

Um P um eine gegebene Quantität zu vergrössern, muss der Ausdruck innerhalb der Klammern mit einer proportionalen Grösse zunehmen. Je grösser aber p, q, r und s sind, desto grössere Mengen müssen ausgefällt werden, damit P um gleiche Intervalle steigt. Es ist dies eine alte Erfahrung, dass die „Kapazität" des Voltameters um so grösser wird, je höher die polarisierende elektromotorische Kraft steigt. Zuletzt kommt ein Augenblick, in welchem die Flüssigkeit in der Nähe der Elektroden mit Wasserstoff resp. Sauerstoff gesättigt ist. Die Flüssigkeit enthält dann pr. cc 0·00173 mgm H_2 und 0·0406 mgm Sauerstoff. Dann fängt die sichtbare Zersetzung an, q und s können nicht weiter ansteigen, sondern die Zunahme von p und r sind die einzigen Umstände, welche noch die Grösse der Polarisation anwachsen lassen. Die grossen Konzentrationsverschiedenheiten, welche jetzt zufolge der Elektrolyse auftreten, und das Strömen der Gasblasen bringen eine Umrührung der Flüssigkeit zu stande, welche wohl ein allzu schnelles Anwachsen der Mengen p und r verhindert. Die Mengen p und r ($\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$) gleichen sich ja durch die Umrührung gegeneinander aus. Es tritt also an diesem Punkt ein langsameres Anwachsen von P wie früher ein, und sowohl dieser Umstand, als auch die Möglichkeit, die ersten erscheinenden Gasbläschen zu beobachten, erklären, dass man diesen Punkt zur Beobachtung mit einer gewissen Vorliebe ausgewählt hat. Aber ein Endpunkt für das Anwachsen der Polarisation ist dieser Punkt auch nicht. Wenn man die Elektroden weit voneinander entfernt hat, so steigen natürlich p und r kontinuierlich.

Gerade das Bild, welches wir oben entworfen haben, ist für die Polarisation charakteristisch. Keine bestimmte Grenze, ein rapides An-

wachsen der Stromstärke mit Erhöhung der elektromotorischen Kraft, nirgendswo Stromfreiheit, Abhängigkeit von Strömungen in der Flüssigkeit, von Grösse, Lage und Erschütterung der Elektroden, welches alles aus dem oben gesagten leicht zu verstehen ist. Ausserdem beobachtet man bei Öffnung des Stromes eine erst schnelle, dann immer langsamer werdende Abnahme der Polarisation, der erste Teil wohl von dem relativ schnellen Ausgleich der Konzentration an den Elektroden mit den Umgebungen, der folgende von dem Hinausdrängen der im Platin gelösten ausgefällten Stoffe mit immer abnehmender Geschwindigkeit herrührend. Wenn man den Strom verstärkt, treten noch mehr Komplikationen ein, die sekundären Prozesse haben nicht genug Zeit, sich so zu entwickeln, dass Q und Q' innerhalb der Beobachtungsfehler gleich null sind, sondern einen merklichen negativen Wert behalten. Daraus entsteht Wachsen der Polarisation mit der Stromstärke, anfangs ziemlich stark, später weniger. Kommen noch dazu andere Störungen, welche dem Siedeverzuge ähnlich sind, so dass H_2 und O_2 nicht entweichen, obgleich die Flüssigkeit in Bezug auf sie gesättigt ist, was in hohem Mass von der rauhen oder glatten Oberfläche der Elektroden und von ihrem Material abhängt. Es ist nicht schwer zu verstehen, dass dieser Prozess unter solchen Umständen keineswegs reversibel ist, so dass man unter keinen Umständen die elektromotorische Kraft der Polarisation zurück bekommt, wenn man die Elektroden von aussen mit Wasserstoff und Sauerstoff speist. Die oben kurz angedeuteten theoretischen Auslegungen können vielleicht dazu beitragen, auf die Vorsichtsmassregeln hinzuweisen, welche man vornehmen muss, damit man sich so weit als möglich der Reversibilität der Erscheinung annähert.

Kehren wir aber für einen Augenblick zu unserer letzten Gleichung zurück. Darin sind es nur die Quantitäten Q und Q', welche von der Natur des Alkalisalzes in erster Linie abhängig sind. Wenn man nun mit äusserst schwachen Strömen arbeitet (und ausserdem Platinelektroden verwendet, so dass die auf den Elektroden angehäuften Mengen von Alkalimetall und negativem Ion nicht in Betracht kommen), so erhält man Q resp. Q' gleich null. Wenn man dann alle die Salzlösungen gleichmässig behandelt, d. h. ungefähr gleich grosse Strommengen vor der Beobachtung durch die Flüssigkeit hindurchleitet, so werden die Quantitäten p, q, r und s von der Natur des Salzes vollkommen unabhängig, und man erhält genau dieselbe Polarisation in allen Fällen. Es ist gerade dieser Umstand, welcher von Herrn Le Blanc konstatiert wurde, und welcher zur Annahme von einer primären Elektrolyse des Wassers nötigen sollte, was aber keineswegs der Fall ist. Aber diese

Voraussetzungen gelten nur so lange, als die durch Elektrolyse entstehenden Säuren und Basen stark sind. Denn anderenfalls, wenn die Säure oder Basis schwach ist, so wird im ersten Falle das entstandene $\overset{+}{H}$, im anderen Falle das entstandene $\overline{OH}$ sehr zurücktreten. Damit werden auch die Werte von log r resp. von log p stark reduziert und folglich die Polarisation geringere Werte als für die Salze aus starken Säuren und Basen annehmen. Diesen Umstand hat Herr Le Blanc auch für die Ammonsalze hervorgehoben, welche um etwa 0·18 V. niedrigere Werte von P als die entsprechenden Na-Salze ergeben. Dieser Wert 0·18 V. entspricht einer Abnahme von log p ($\overline{OH}$-Menge) gleich etwa 3, das entstandene NH_3 sollte also in der Salzlösung etwa 1000 mal weniger $\overline{OH}$ enthalten, als das entstandene KOH, eine Grössenordnung, welche einigermassen unseren sonstigen Begriffen entspricht. Ebenso für die schwachen organischen Säuren. Die Alkalisalze derselben geben eine Polarisation von im Mittel 2·04 V., während die entsprechenden Salze der starken Sauerstoffsäuren (HNO_3 und H_2SO_4) 2·18 V. verlangen. Also Differenz 0·14, ungefähr ebenso gross wie beim Ammoniak. Interessant ist zu sehen, dass unter den organischen Säuren die allerstärksten Mono- und Dichloressigsäuren beinahe mit den starken anorganischen Säuren in Bezug auf die Polarisation ihrer Salzlösungen zusammenfallen. Dagegen liegt die allerschwächste Säure von den untersuchten, die Kohlensäure, obgleich anorganisch, viel weiter herunter, indem die Differenz zwischen Na_2CO_3 und den Alkalisalzen der starken Sauerstoffsäuren nicht weniger als 0·47 beträgt. Die Kohlensäure sollte also etwa 10^{-8} weniger $\overset{+}{H}$ enthalten in der betreffenden Salzlösung, als z. B. HNO_3, was auch sehr gut mit unseren anderweitigen Erfahrungen verträglich ist.

Die Additivität der Polarisationswerte, welche Herr Le Blanc gefunden hat, ist für die Salze (und die starken Säuren) ohne weiteres verständlich.

Das oxalsaure Kalium macht eine scheinbare Ausnahme, indem es einen viel niedrigeren Polarisationswert (1·13 V.) ergiebt, als man nach der Stärke der Säure vermuten könnte. Ohne Zweifel beruht dieser Umstand auf der stark reduzierenden Wirkung des negativen Ions, wodurch die Menge von O_2 wahrscheinlich stark heruntergesetzt wird. In ähnlicher Weise bewirken offenbar andere Reduktions- und Oxydationsmittel an den Elektroden angebracht eine Verminderung der Polarisation, eine Thatsache, welche schon längst erkannt ist.

Durch Anwendung von so schwachen Strömen, dass die sekundären

Prozesse immer Zeit haben, sich abzuspielen, wird man folglich niemals entscheiden können, welcher Prozess primär und welcher sekundär ist. Wenn man aber durch Anwendung von starken Strömen von kurzer Dauer den primären Prozess verstärkt oder durch Herabsetzung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des sekundären Prozesses vermindert[1]), oder diese beiden Massregeln gleichzeitig verwendet, so wird man leicht sehen können, welcher Prozess der primäre ist.

Das bemerkenswerte ist, dass man durch ein kritisches Studium dieser Prozesse zu dem einfachsten denkbaren Resultate gekommen ist, nämlich dass die Ausscheidung der leitenden Bestandteile (Ionen) der elektrolysierten Flüssigkeit immer den primären Prozess ausmacht, und dass nicht der primäre Prozess bisweilen in Wasserzersetzung, bisweilen in Bildung von Alkali und Säure nebst Wasserzersetzung, in anderen Fällen in Metallabscheidung und Wasserzersetzung oder Ausfällung des negativen Ions besteht. Die ersten Beobachter auf dem elektrolytischen Gebiete hatten wohl die letzterwähnte, kompliziertere Auffassung, welche von Herrn Le Blanc wieder ins Leben gerufen wurde.

3. Einfluss der elektrolytischen Dissociation des Wassers.

Herr Le Blanc will die primäre Wasserzersetzung in der Weise plausibel machen, dass er auf die geringe Dissociation (elektrolytische) des Wassers hinweist und annimmt, dass diese Dissociation durch Zusatz von Elektrolyten vergrössert wird oder wenigstens leichter vor sich geht („die Fähigkeit des Wassers zur Ionenspaltung wird vermehrt"). Wir wollen uns zuerst etwas mit dieser letzten Formulierung beschäftigen. In gewöhnlichem reinem Wasser befinden sich gewöhnliche Wassermolekeln und sehr wenige Ionen ($\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$). Die Anzahl der letzten (bei einer gegebenen Temperatur) ist dadurch bedingt, dass Gleichgewicht herrscht, wenn die Konzentration in Bezug auf $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ so gross ist, dass zur Überführung einer Wassermolekel in $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ keine Arbeit verwendet zu werden braucht, und umgekehrt. Die Arbeit, welche zur Überführung von H_2O in $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ nötig ist, wächst nämlich mit der Menge von $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$, und zwar, wenn wir van't Hoffs Gesetz, welches unzweifelhaft in diesem Fall gültig ist, annehmen, ist die Zunahme der Arbeit mit der Konzentration von $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ dem Logarithmus

[1]) Natürlich ist es auch für die Entwickelung des primären Prozesses günstig, wenn man Elektroden verwendet, welche grössere Mengen von den primären Produkten absorbieren können (z. B. für die Metalle Elektroden aus *Hg* anstatt aus *Pt*).

dieser Konzentration proportional. Wenn man nun sagt, dass die Fähigkeit der Wassermolekeln, sich in Ionen zu spalten, zunimmt, so wird man wohl damit meinen, dass die zu dieser Spaltung nötige Arbeit vermindert wird. Nehmen wir also an, wir haben reines Wasser, hauptsächlich aus H_2O-Molekeln bestehend, aber doch eine sehr kleine Menge von $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ enthaltend. Setzen wir nun einen Elektrolyt dazu, so wird „die Fähigkeit des Wassers, sich in Ionen zu spalten", zunehmen. Da weiter vor dem Zusatz die zur Zersetzung des Wassers in $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ nötige Arbeit gleich null war, so muss nach dem Zusatz diese Arbeit negativ sein, nachdem sie abgenommen hat. Damit ist aber das Gleichgewicht gestört und H_2O-Molekeln müssen von selbst in $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ übergehen. Dies wird so lange dauern, bis durch die Zunahme der Konzentration von $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ die genannte Arbeit um ebensoviel zugenommen hat, wie sie durch den Zusatz von Elektrolyt abnahm, in welchem Augenblick wieder Gleichgewicht eintritt. Nach Herrn Le Blancs Hypothese muss also, falls ich seine Äusserung betreffs der „Fähigkeit zur Ionenspaltung" richtig gedeutet habe, der Dissociationsgrad des Wassers durch Zusatz von Elektrolyten zunehmen. So hat auch Herr Noyes die Äusserung von Herrn Le Blanc gedeutet. Herr Noyes ist aber weiter gegangen, indem er annimmt, dass eine normale Lösung von KNO_3 etwa die Hälfte von ihrer Leitfähigkeit der Dissociation des Wassers verdankt, während Herr Le Blanc doch immer der Ansicht ist, dass die dissociierten Wassermolekeln nicht merklich an der Leitung teilnehmen [1]).

Dies ist aber nur ein quantitativer Unterschied, die konsequente Ausführung von Herrn Le Blancs Ansichten führen zur Annahme, dass der Dissociationsgrad des Wassers durch Zusatz von Elektrolyten vergrössert wird. Und mehrere Stellen in Herrn Le Blancs Abhandlung scheinen darauf hinzudeuten, dass er zu dieser Meinung hinneigt.

Wir wollen jetzt diese Ansicht, dass das Wasser durch Zusatz von Elektrolyten seinen Dissociationsgrad vergrössert, näher untersuchen.

Nach Messungen von Dr. Shields enthält eine $\frac{1}{10}$-normale Lösung von Natriumacetat 0·008 Prozent freie Natronlauge und Essigsäure bei 25° C. Für das Gleichgewichtsverhältnis

$$NaCH_3CO_2 + HOH \rightleftarrows NaOH + CH_3COOH$$

gilt nun die Gleichung:

$$M_1 d_1 \times M_2 d_2 = M_3 d_3 \times M_4 d_4$$

[1]) Vgl. Arrhenius, Öfversigt d. Stockh. Ak. 1892, Nr. 10, 493; Le Blan , l. c. p. 318.

wo M und d Konzentration und Dissociationsgrad bedeuten für die vier Körper $NaCH_3CO_2 . H_2O$, $NaOH$ und CH_3COOH, welche durch die vier Indices 1, 2, 3 resp. 4 unterschieden werden. Angenommen jetzt, dass $d_1 = 0{\cdot}84$ und $d_3 = 0{\cdot}92$ (alle beide in 0·1-normaler Lösung) und ferner, dass die Dissociationskonstante für Essigsäure $K = 1{\cdot}81 . 10^{-5}$ beträgt, so findet man d_4 aus der Formel:

$$d_4 . 0{\cdot}84 = 10 . 1{\cdot}81 . 10^{-5} \ (1 - d_4)$$

woraus $d_4 = 2{\cdot}15 . 10^{-4}$.

Mit Hilfe dieser d-Werte können wir jetzt den Dissociationsgrad (d_2) des Wassers berechnen:

$$(0{\cdot}1 . 0{\cdot}84) \ (55{\cdot}5 . d_2) = (0{\cdot}8 . 10^{-5} . 0{\cdot}92) \ (0{\cdot}8 . 10^{-5} . 2{\cdot}15 . 10^{-4})$$

woraus $d_2 = 2{\cdot}72 . 10^{-15}$.

Nun soll weiter nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$(0{\cdot}1 . 0{\cdot}84) \ (55{\cdot}5 . 2{\cdot}72 . 10^{-15}) = K . 55{\cdot}5 = x^2 \ (55{\cdot}5)^2,$$

worin K die Dissociationskonstante von Wasser und x den Dissociationsgrad desselben bedeuten, wenn kein fremder Zusatz im Wasser sich befindet. Daraus folgt:

$$K = 2{\cdot}28 . 10^{-16}, \ x = 2{\cdot}03 . 10^{-9}, \ 55{\cdot}5 \, x = 1{\cdot}125 . 10^{-7}.$$

x ist der Dissociationsgrad, 55.5 x die Anzahl der dissociierten Molekeln (in Grammol.) pr. Liter.

Wenn jetzt das molekulare Leitungsvermögen von HOH bei 25° durch $500 . 10^{-7} = \lambda_H + \lambda_{OH}$ dargestellt wird, so berechnet sich daraus das Leitungsvermögen des reinen Wassers (in S. E.) zu

$$l = 0{\cdot}56 . 10^{-11}.$$

Hiermit möge die Zahl verglichen werden, welche Kohlrausch[1]) für das reinste im Vakuum destillierte Wasser gefunden hat und welche einen Maximalwert des Leitungsvermögens angiebt. Er fand

$$l = 2{\cdot}5 . 10^{-11}.$$

Nun gilt die Zahl von Kohlrausch bei 18°, dagegen die von uns berechnete bei 25°. Mit Hilfe von Kohlrauschs Messungen bei verschiedenen Temperaturen (Gefäss I) können wir den Temperaturkoëffizienten zu 0·018 schätzen, woraus man folgende Zahl bei 25° berechnet:

$$l = 2{\cdot}9 . 10^{-11}.$$

Dieser geringe Temperaturkoëffizient macht es wahrscheinlich, dass das betreffende Wasser sehr weit von Reinheit entfernt war. Denn absolut reines Wasser müsste einen etwa drei mal grösseren Temperaturkoëffizienten ergeben[2]). Ebenso wie gewöhnliches gutes destilliertes Wasser etwa fünf mal besser leitet als das reinste von Kohlrausch beob-

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **24**, 51. 1884.

[2]) Vgl. Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 103. 1889.

achtete, ebenso leitet dies etwa fünf mal besser als absolut reines Wasser wahrscheinlich thun würde.

Die von Kohlrausch beobachtete Zahl ist natürlich auch als ein Maximalwert anzusehen. Die Übereinstimmung ist folglich ganz befriedigend.

Setzen wir eine Säure oder eine Basis zum Wasser, so wird der Dissociationsgrad in höchstem Mass erniedrigt. Wenn z. B. der Zusatz 0·1-normal ist und der Dissociationsgrad der Säure oder Basis gleich 0·92 gesetzt wird, erhalten wir für den Dissociationsgrad (d) des Wassers

$$(0{\cdot}1 \,.\, 0{\cdot}92)\ (55{\cdot}5 \,.\, d) = 55{\cdot}5 \,.\, K$$

woraus $d = 2{\cdot}5 \,.\, 10^{-15}$.

Der Dissociationsgrad sinkt folglich durch diesen Zusatz auf ein Achthunderttausendstel seines ursprünglichen Wertes. Um die Verhältnisse übersichtlich zu machen, sei bemerkt, dass der Dissociationsgrad sehr nahe der Menge des Zusatzes umgekehrt proportional ist. Folglich erniedrigt ein Zusatz von Basis oder Säure, welcher die Lösung 0·0001-normal macht, schon den Dissociationsgrad auf etwa ein Achthundertstel des ursprünglichen Betrages[1]). Diese Ziffern mögen genügen, um zu zeigen, wie unhaltbar die Ansicht ist, dass das Wasser durch Zusatz von Säuren oder Basen stärker dissociiert wird, als in reinem Zustande. Bei diesen Berechnungen haben wir die Gültigkeit der Massenwirkungsgesetze für Wasser, welches als eine schwache Säure oder Basis betrachtet werden kann, vorausgesetzt, eine Voraussetzung, deren Richtigkeit ich früher erwiesen habe[2]).

Setzen wir aber ein Salz zum Wasser, so wird dasselbe hydrolysiert und zerfällt infolgedessen (in sehr kleiner Menge) in Säure und Basis. Wie gross dieser Zerfall bei einem Salz von einer schwachen Säure und einer starken Basis (Natriumacetat) ausfällt, wissen wir aus Shields oben angeführter Messung. Für ein Salz aus einer starken Säure und einer starken Basis (z. B. KNO_3) wird der Zerfall natürlich noch bedeutend geringer. Wir finden so z. B. nach einer mit der obenstehenden ähnlichen Berechnung, wenn 0·1-normale Lösung vorausgesetzt wird, und die Dissociationsgrade der Säure und der Basis gleich 0·92, derjenige des Salzes gleich 0·84 gesetzt wird, für den hydrolysierten Teil (h) des Salzes:

$$h = 1{\cdot}21 \,.\, 10^{-6}.$$

Der Dissociationsgrad des Wassers beträgt in diesem Fall, wie wir oben gesehen haben, nur $2{\cdot}72 \,.\, 10^{-15}$. Die Leitungsvermögen, welche

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. (6) **5**, 1890. Öfversigt d. Stockh. Ak. 1889, Nr. 10 S. 626.

[2]) Arrhenius, l. c. S. 16 und 22 resp. 638.

auf die Säure, die Basis und das Wasser in diesem Falle kommen, verhalten sich bei 25° wie:

$$(0{\cdot}1\,.\,1{\cdot}21\,.\,10^{-6}\,.\,391):(0{\cdot}1\,.\,1{\cdot}21\,.\,10^{-6}\,.\,240):(2{\cdot}72\,.\,10^{-15}\,.\,500\,.\,55{\cdot}5)=$$
$$=627\,000:386\,000:1.$$

Das Leitungsvermögen des Salzes beträgt in diesem Fall $0{\cdot}1\,.\,0{\cdot}84\,.\,139\,.\,10^{-7}=11{\cdot}7\,.\,10^{-7}$, ist also $1{\cdot}55\,.\,10^{5}$ mal grösser als das Leitungsvermögen der Säure. Der Strom, welcher eine ähnliche Lösung durchfliesst, wird folglich zum überaus grössten Teil durch die Ionen der Salzmolekeln überführt werden, nur etwa ein Hundertfünfzigtausendstel davon wird durch die Ionen der Säure, ein Dreihunderttausendstel vermittelst der Ionen der Basis, und ein Zehnmilliardtel von den Ionen des Wassers herübertransportiert. In demselben Verhältnis werden auch die primär ausgeschiedenen Ionen dieser vier Körper stehen. Offenbar, wenn man die Einwirkung der wenigen Wasserionen in Betracht ziehen will, so ist es nötig, zuerst die durch Hydrolyse entstandenen Mengen von Säure und Basis zu berücksichtigen.

Mit Hilfe dieser Ziffern können wir eine ganz interessante Berechnung ausführen. Wenn wir einmal eine Säure elektrolysieren, so erhalten wir als schliessliche Produkte der Elektrolyse $\frac{1}{2}\,H_2+\frac{1}{4}\,O_2$, ebenso bei den Basen, elektrolysieren wir aber ein Salz, so erhält man ausserdem $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$. Die Arbeit, welche zur Elektrolyse nötig ist, wird im zweiten Falle grösser, und zwar ist die Differenz der Arbeiten gleich der Arbeit, welche nötig ist, um $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ zu entwickeln unter den gegebenen äusseren Umständen. Nun kostet es keine Arbeit, $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ aus OH_2 zu entwickeln, wenn diese in der Lösung in der Menge $1{\cdot}125\,.\,10^{-7}$ Grammol. pr. Liter anwesend sind. Die Arbeit, welche verwendet werden muss, wenn an den Elektroden Normallösungen von $NaOH$ (Diss.-Grad $=0{\cdot}776$) und von HCl (Diss.-Grad $=0{\cdot}854$) anwesend sind, wird also nach den oben entwickelten Prinzipien einer elektromotorischen Kraft A entsprechen, wo (bei 25°):

$$A=1{\cdot}976\,.\,10^{-4}\,.\,298\left\{\log\frac{0{\cdot}776}{1{\cdot}125\,.\,10^{-7}}+\log\frac{0{\cdot}854}{1{\cdot}125\,.\,10^{-7}}\right\}=0{\cdot}806\text{ Volts.}$$

Herr Le Blanc hat ähnliche Versuche angestellt. Um die Konzentration von $\overline{OH}$ und $\overset{+}{H}$ an den Elektroden bekannt zu haben, was bei der Elektrolyse eines gewöhnlichen Salzes nicht der Fall ist — vielmehr ändert sich da die Konzentration der infolge der Elektrolyse entstandenen Säure und Basis durch Ausscheidung, Strömungen und Diffusion in unberechenbarer Weise — goss er um die Pole normale Lösung von

$NaOH$ an der einen Seite, und verschiedene Säuren auch in normaler Lösung an der anderen Seite. Der Strom wurde durch die Flüssigkeit so geleitet, dass er von Säure zu Basis ging. Durch diese Anordnung erhielt Herr Le Blanc Elektrolyse von Salz, wobei $\overline{OH}$ und $\overset{+}{H}$ in normalen Lösungen entwichen. Andere Versuche wurden mit reinen Säuren angestellt. Die Differenz der zur sichtbaren Elektrolyse in beiden Fällen nötigen elektromotorischen Kraft betrug (für die stark dissociierten Säuren):

$$E(NaOH - HNO_3) - E(HNO_3) = 2{\cdot}46 - 1{\cdot}69 = 0{\cdot}77 \text{ V.}$$
$$E(NaOH - HClO_4) - E(HClO_4) = 2{\cdot}44 - 1{\cdot}65 = 0{\cdot}79 \text{ V.}$$
$$E(NaOH - HCl) \quad - E(HCl) \quad = 2{\cdot}07 - 1{\cdot}31 = 0{\cdot}76 \text{ V.}$$

oder im Mittel 0·773 V.[1]) Berechnet war 0·806 V., welches vollkommen innerhalb der möglichen Versuchsfehler (0·05 V.) mit dem gefundenen Wert übereinstimmt. Es möge auch hervorgehoben werden, dass die schwächer dissociierten Säuren, Schwefelsäure und Phosphorsäure (Dissociationsgrade in 1-normaler Lösung 0·545 resp. 0·0624) etwas niedere Werte ergeben, nämlich 0·74 resp. 0·73, während die berechneten Werte 0·79 resp. 0·74 sind.

Die Übereinstimmung ist vorzüglich und liefert einen sehr guten Beweis, dass der Dissociationsgrad des Wassers wirklich sehr nahe den von uns oben angegebenen Wert besitzt.

Auch eine andere Berechnung, welche nicht ohne Interesse ist, können wir mit Hilfe von Herrn Le Blancs Beobachtungen anstellen, um die Grösse von in gewöhnlichem Wasser vorfindlicher Menge Knallgas zu bestimmen. Bei Atmosphärendruck befinden sich im Liter Wasser, wenn über demselben Wasserstoff steht, 0·000865 Grammol. H_2, und wenn über demselben Sauerstoff sich befindet, 0·001272 Grammol. O_2 (bei 20° nach Bunsen). Zur sichtbaren Elektrolyse, d. h. Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck, ist nach Le Blanc eine elektromotorische Kraft von 1·67 V. nötig (Mittel aus den Daten für $NaOH$, KOH, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 und $HClO_4$). Wenn keine elektromotorische Kraft verwendet wird, so ist das Wasser viel weniger zersetzt; nehmen wir an, es seien x Grammol. H_2 und $x/_2$ Grammol. O_2. Dann ist

$$1{\cdot}67 = 1{\cdot}976 \,.\, 10^{-4} \,.\, 293 \left\{ \tfrac{1}{2} \log\left(\frac{0{\cdot}000865}{x}\right) + \tfrac{1}{4} \log\left(\frac{0{\cdot}001272}{x/_2}\right) \right\}.$$

Das Verhältnis vom Äquivalentgewicht zu Molekulargewicht ist nämlich für $H_2 = \frac{1}{2}$ und für $O_2 = \frac{1}{4}$. Hieraus findet man:
$x = 0{\cdot}43 \,.\, 10^{-41}$ gm. mol. pr. Lit. $= 0{\cdot}774 \,.\, 10^{-40}$ gm. Knallgnas pr. Lit.

[1]) Bei 20°. Diese Temperaturverschiedenheit wird vielleicht die letzte Dezimalstelle etwas beeinflussen.

Eine ähnliche Berechnung ist schon früher von v. Helmholtz[1]) ausgeführt worden. Da er aber andere Daten seiner Berechnung zu Grunde legte, fand er einen viel grösseren Wert, nämlich $265{\cdot}5 \cdot 10^{-36}$ gr Knallgas pro Liter Flüssigkeit.

4. Zusammenfassung.

Ich habe durch Versuche gezeigt, dass wenn ein Alkalisalz bei Benutzung von einer negativen Elektrode aus Quecksilber elektrolysiert wird, in einer recht beträchtlichen Zeit am Anfang der Elektrolyse kein Wasserstoff erscheint, woraus ich schliesse, dass in diesem Fall, wie in allen anderen, das positive Ion (das Alkalimetall) primär ausgeschieden wird.

Die zur Erscheinung der ersten Wasserstoffblase nach Anfang der Elektrolyse nötige Zeit wächst sehr langsam, wenn die Stromstärke abnimmt. Bei konstanter Stromstärke (0·05 Amp.) wird diese Zeit um so grösser, je stärker die Konzentration und je niedriger die Temperatur ist. Sie ist für Elektrolyte mit demselben positiven Ion ungefähr gleich gross und viel grösser für Kaliumsalze als für Lithium- und Natriumsalze.

Eine theoretische Untersuchung dieser Erscheinung zeigt, dass die zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft mit der ausgeschiedenen Menge der elektrolytischen Produkte anfangs wächst. Im allgemeinen treten aber sekundäre Reaktionen ein, welche die weitere Zunahme der ausgeschiedenen Mengen verhindern, wenn der primäre Prozess nur sehr langsam vor sich geht. Die zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft wird alsdann beinahe ausschliesslich von diesen sekundären Prozessen abhängig. Wenn das Resultat der sekundären Prozesse in mehreren Fällen (bei der Elektrolyse von Alkalisalzen) der nämliche ist, so wird die zur Zersetzung nötige elektromotorische Kraft sehr nahe gleich gross in allen diesen Fällen. Dieser Schluss steht im besten Einklang mit den Ergebnissen von Herrn Le Blancs Versuchen, welche also keineswegs eine primäre Zersetzung des Wassers verlangen und folglich auch nicht eine weitergehende elektrolytische Dissociation des Wassers bei Anwesenheit als bei Abwesenheit von Elektrolyten in demselben wahrscheinlich machen.

Aus Herrn Shields Beobachtung, dass 0·1-normale Lösung von Natriumacetat zu 0·008 Prozent hydrolysiert ist, berechnet man die Anzahl von $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$-Ionen in Wasser zu

$1{\cdot}125 \cdot 10^{-7}$ Grammol. pr. Liter (bei 25°).

[1]) v. Helmholtz, Sitz.-Ber. d. Berl. Ak. 1883, 1. 660.

Dieser Anzahl entspricht eine Leitfähigkeit in S. E. bei 25°.

$$l = 0{\cdot}56 \,.\, 10^{-11}.$$

Aus Kohlrauschs Zahlen für die Leitfähigkeit des am wenigsten leitenden, im Vakuum destillierten Wassers geht die Leitfähigkeit

$$l = 2{\cdot}5 \,.\, 10^{-11} \text{ bei } 18^\circ \quad l = 2{\cdot}9 \,.\, 10^{-11} \text{ bei } 25^\circ$$

hervor, welche Zahlen als Maximalwerte zu betrachten sind.

Durch Zusatz von Elektrolyten wird die Leitfähigkeit des Wassers höchst bedeutend erniedrigt, so dass man dieselbe im Vergleich mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte vollkommen vernachlässigen kann.

Ein Salz von einer starken Säure und einer starken Basis wird in 0·1-normaler Lösung zu $1{\cdot}21 \,.\, 10^{-4}$ Prozent hydrolysiert. Die absolute Menge des hydrolysierten Teils ist beinahe von der Konzentration unabhängig [1])

Aus dem Wert der elektrolytischen Dissociation des reinen Wassers kann man die elektromotorische Kraft berechnen, welche verwendet werden muss, um aus Wasser $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ zu entwickeln in einer Flüssigkeit, welche ebensoviel $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$-Ionen enthält wie normale Lösungen von starken Säuren und Basen. Man findet für diese elektromotorische Kraft

$$E = 0{\cdot}806 \text{ V.},$$

während Herr Le Blanc durch direkte Versuche $E = 0{\cdot}763$ V. gefunden hat. Zum Vergleich möge es angeführt werden, dass man aus der Thomsonschen Regel, wonach alle Reaktionswärme in elektrische Energie sich umsetzt, mit Zugrundelegung des Wertes der Dissociationswärme = 13212 kal. folgenden Wert erhält:

$$E = 0{\cdot}568 \text{ V.}$$

Die Thomsonsche Regel ergiebt also auch in diesem Fall ein recht fehlerhaftes Resultat.

Aus dem Wert 1·67 V. für die zur ersten sichtbaren Zersetzung von Säuren und Basen nötige elektromotorische Kraft berechnet man die Menge Knallgas, welche in einem Liter Wasser bei 20° befindlich ist, zu

$$0{\cdot}774 \,.\, 10^{-40} \text{ gm.}$$

Bemerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Abhandlung (Sitz.-Ber. d. sächs. Ak. d. Wiss., 9. Jan. 1893) hat Ostwald den Dissociationsgrad des Wassers in einer der obigen ähnlichen Weise zu $0{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ (anstatt $0{\cdot}11 \,.\, 10^{-6}$) grammol. pr. lit. berechnet. Die Abweichung erklärt sich aus den verschiedenen Versuchsdaten (0·7 V. resp. 0·763 V.).

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **5**, 9. 1890. Öfversigt d. Stockh. Ak. 1889, Nr. 10 S. 629.

Die Dissociation des Wassers.

Von

G. Bredig.

Die elektrolytische Dissociation des Wassers ist neuerdings von verschiedenen Autoren[1]) wenigstens der Grössenordnung nach auf verschiedenen Wegen ziemlich übereinstimmend gemessen worden, so dass ich mich veranlasst sehe, auch einige von mir bereits im Jahre 1891 gefundene Daten über diesen interessanten Punkt zur Veröffentlichung zu bringen. Letztere ist bisher aus äusseren Gründen unterblieben. —

S. Arrhenius[2]) hat wohl zuerst exakte Berechnungen ausgeführt unter der zweifellos richtigen Annahme, dass das Wasser ein Elektrolyt sei, welcher in die Ionen $\dot{H}$ und OH' zerfällt. Es gelang ihm so, eine vollständige quantitative Theorie der Hydrolyse der Salze zu geben, deren nähere Einzelheiten a. a. O. nachgesehen werden mögen[3]). Nur so viel sei angedeutet, dass der partielle Zerfall eines aus einer schwachen Säure und Base gebildeten Salzes wie z. B. des Anilinacetates in seine Komponenten Anilin und Essigsäure in wässriger Lösung dadurch erklärt wird, dass das Wasser, welches durch seine $\dot{H}$-Ionen saure und durch seine OH'-Ionen basische Eigenschaften besitzt, sowohl als Säure die Essigsäure wie als Base das Anilin aus seinen Salzen „verdrängt". Thatsächlich handelt es sich um ein isohydrisches Gleichgewicht zwischen den vier Elektrolyten: Anilinacetat, Wasser, Anilin und Essigsäure, welches bei konstanter Temperatur bestimmt ist durch die Mengen und die elektrolytischen Dissociationskonstanten dieser vier Stoffe.

Mit Hilfe dieser Betrachtungen und auf Grund einiger Versuche von J. Walker über die Leitfähigkeit des Anilinacetates hat bereits Arrhenius in der angeführten Arbeit das Verhältnis

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **11**, 521. — Wijs, ibid. **11**, 492.

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 16.

[3]) Vergl. auch Nernst, Diese Zeitschr. **11**, 349 und Nernst, Theoretische Chemie 418.

$$\frac{K_3}{K_4} = 28500$$

gefunden, worin K_4 die Dissociationskonstante des Wassers und K_3 die damals ebenfalls noch unbekannte Dissociationskonstante des Anilins bedeutet. Wird K_3 ermittelt, so lässt sich also aus obigem Verhältnis auch K_4 berechnen:

Auf Anregung von Herrn Prof. Ostwald habe ich nun bereits vor längerer Zeit die elektrische Leitfähigkeit und damit die Konstante K_3 des Anilins bestimmt:

Zur Verwendung gelangte reinstes Anilin der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin vom Siedepunkte 183°, welches wiederholt der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Eine nahezu farblose Fraktion wurde unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers wurde in Abzug gebracht. Die gefundenen Werte sind in den üblichen Massen und Bezeichnungsweisen bei 25°:

v	μ	$100\,m$	$100\,K_3$
3·2	0·042	207×10^{-4}	13×10^{-7}
6·4	0·056	276	12
12·8	0·074	365	10
25·6	0·104	513	10
51·2	0·157	775	12

Mittel $K_3 = 11 \times 10^{-9}$.

Dieser Wert von $K_3 = 11 \times 10^{-9}$ ist natürlich sehr ungenau, besonders wegen der Kleinheit von μ und der Unsicherheit der Wasserkorrektion, doch beanspruchen auch diese Zeilen nur eine Feststellung der Grössenordnung, welche auch bei Wiederholung der Versuche nach mehreren Monaten sehr nahe dieselben Werte ergab. Demnach ist gemäss der von Arrhenius gefundenen obigen Gleichung:

$$\frac{K_3}{K_4} = 28500$$

bei 25°:

$$K_4 = K_3 \times \frac{1}{28500} = 11 \times 10^{-9} \times \frac{1}{28500} = \underline{\underline{39 \times 10^{-14}}}.$$

Nach Arrhenius ist daher die Menge A der dissociierten g-Äquivalente in 1 Liter Wasser:

$$A = \sqrt{K_4} = \sqrt{39 \times 10^{-14}} = \underline{\underline{0{\cdot}6 \times 10^{-6}}}.$$

Aus der spezifischen Leitfähigkeit des reinsten Wassers $\lambda = 0{\cdot}28$ bei 25° nach Kohlrausch[1]) berechnet Ostwald[2]) den Wert:

$$A = 0{\cdot}6 \times 10^{-6}.$$

Aus der elektromotorischen Kraft der Gaskette berechnet Ostwald (l. c.)

$$A = 0{\cdot}2 - 0{\cdot}9 \times 10^{-6}.$$

Herr Wijs (l. c.) fand bei der Katalyse des Methylacetates durch Wasser eine untere Grenze von:

$$A = 0{\cdot}1 \times 10^{-6}.$$

Die Grössenordnung der Dissociationskonstante K_4 resp. der Ionenzahl A des reinen Wassers bei 25° ist also auf vier verschiedenen und recht heterogenen Wegen mit ziemlicher Übereinstimmung gefunden worden. Ein Liter einer normalen Salzsäure enthält demnach die gleiche Anzahl Ionen, wie einige Millionen Liter reinen Wassers.

Eine genauere Bestimmung wird sich u. a. wohl auch durch das Studium der Hydrolyse ergeben, zumal da hier elegante kolorimetrische Methoden anwendbar sind.

[1]) Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8**, (1) 1878.
[2]) Diese Zeitschr. **11**, 521.

Leipzig, physik.-chem. Universitäts-Laboratorium.

Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach.

Von

Alexander Scott,

M. A., D. Sc., Jacksonian Demonstrator in the University of Cambridge.

(Auszug[1]).)

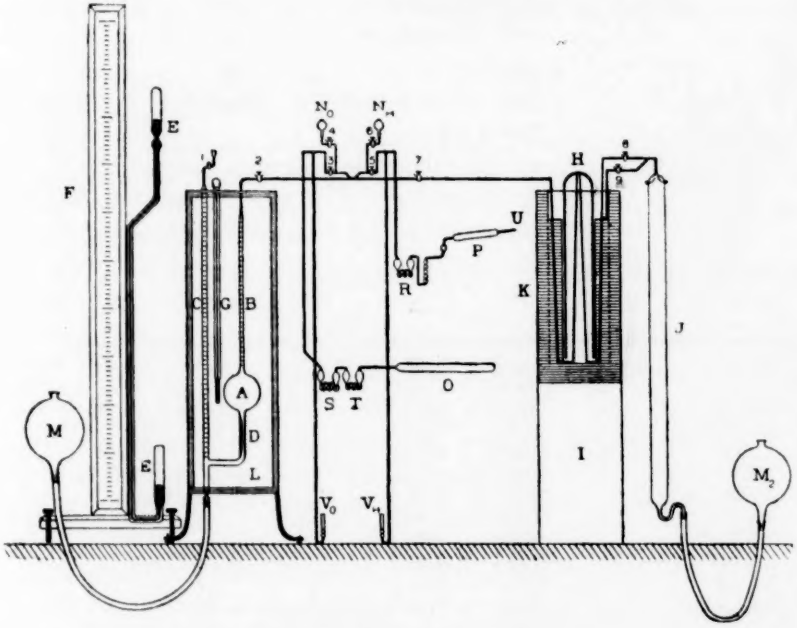
(Mit 1 Textfigur.)

In einer vorläufigen der Society im Juni 1887 überreichten Mitteilung waren die Resultate von 21 Versuchen über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach in Einzelheiten gegeben. Das aus diesen Versuchen abgeleitete Verhältnis war weniger als zwei Volumina auf ein Volum Sauerstoff. Dies Ergebnis war wegen der grösseren Zusammendrückbarkeit von Sauerstoff als von Wasserstoff unerwartet, da aber jeder einzelne Versuch zu diesem Resultat führte, schien die Thatsache zweifellos. Bei der Fortsetzung der Untersuchung mit einem vervollkommneten Apparat, hauptsächlich darin vervollkommnet, dass auf eine vollständige Analyse des übrigbleibenden Gases Bedacht genommen wurde, wurde eine ernste Fehlerquelle in dem Gebrauch verbrennbaren Dichtungsmittels für die angewendeten Hähne entdeckt. An Stelle des vorher gebrauchten Vaselins wurde syrupartige Phosphorsäure genommen, und damit verschwanden die Oxyde des Kohlenstoffs, die regelmässig Unreinheit verursacht hatten. Bei den späteren Versuchen wurden zwei Arten von Apparaten benutzt, deren Hauptunterschied gegenüber der früheren Form darin bestand, dass bei letzterer das Massgefäss kein konstantes Volum hatte, so dass Volum und Druck des Gases gemessen werden mussten, während bei ersteren das Gas unter Veränderung des Druckes bei konstantem Volum gemessen wurde; der Druck allein bedurfte also nur bei jedem Versuch einer Messung.

Wie der frühere, so konnte auch umstehender Apparat vollkommen vor Beginn eines Versuches luftleer gemacht werden durch Anwendung des Quecksilberreservoirs (M_1) und des Massgefässes als Töplerscher

[1]) Nach einem vom Verf. eingesandten Abzug aus dem Proc. of the Roy. Soc. März 1893 übersetzt von M. Le Blanc.

Pumpe. Die Gase wurden in A und B gemessen und dann in H gemischt, woraus sie in das Explosionsrohr J gebracht wurden, dort explodierten sie nach und nach gänzlich. Der Rückstand kam nun zurück nach H und dann nach B, wurde hier gemessen, nach J herübergeschafft, durch Hahn 9 in ein Absorptionsrohr getrieben und durch Kalihydrat und Pyrogallol auf Kohlensäure, Sauerstoff und durch diese Reagentien nicht absorbierte Gase geprüft. Letztere Gase waren höchst wahrscheinlich Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd (aus den Absorptionsmitteln). Die so erhaltene Mischung gab in jedem Falle einen Maximalwert für die Unreinigkeit der benutzten Gase; betrug er weniger als $\frac{1}{1\,0\,0\,0\,0}$, so wurden die Gase als rein betrachtet.



Der gebrauchte Wasserstoff wurde gewonnen:

1. durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure,
2. „ „ „ Salzsäure,
3. durch Einwirkung von Wasserdampf auf Natrium,
4. aus Palladiumhydrür.

Der Sauerstoff wurde erhalten:

1. aus umkrystallisiertem Kaliumchlorat,
2. aus Quecksilberoxyd,
3. aus Silberoxyd.

Alle Versuche, bei denen Sauerstoff aus Kaliumchlorat erzeugt war, gaben zu niedrige Ergebnisse, ohne Zweifel weil Spuren von Chlor dem Sauerstoff selbst nach Waschen mit Kalilauge zugemischt waren. Der beste Sauerstoff wurde aus Silberoxyd und der beste Wasserstoff aus Palladiumhydrür erhalten. Das gebrauchte Palladium wurde mit Wasserstoff beladen, der für zwölf aufeinanderfolgende Versuche genügte. Die Ergebnisse der letzten Reihen sind in folgender Tabelle gegeben. Der Sauerstoff stammte aus Silberoxyd.

Kolumne *A* enthält die Nummer des Versuchs.
„ *B* „ das Datum des Versuchs.
„ *C* „ das Wasserstoffvolum in Grammen Quecksilber.
„ *D* „ das Sauerstoffvolum in Grammen Quecksilber.
„ *E* „ den Überschuss von Wasserstoff in Grammen Quecksilber.
„ *F* „ den Überschuss von Sauerstoff in Grammen Quecksilber.
„ *G* „ die Unreinheit in Grammen Quecksilber.
„ *H* „ die Anzahl der Volumina Wasserstoff, die sich mit einem Volum Sauerstoff verbinden.

A.	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*
XXV	Ap. 1	6863·8	3443·8	—	15·4	0·3	2·0020
XXVI	„ 1	6870·0	3432·9	—	2·1	0	2·0024
XXVII	„ 2	6870·1	3439·7	—	9·2	0	2·0026
XXVIII	„ 4	6848·7	3422·1	—	2·9	0	2·0030
XXIX	„ 4	6792·5	3386·6	13·5	—	0	2·0022
XXX	„ 5	6809·2	3399·5	1·5	—	0	2·0025
XXXI	„ 6	6793·9	3399·6	—	7·7	0	2·0029
XXXII	„ 6	6789·6	3389·5	2·9	—	0	2·0023
XXXIII	„ 7	6808·5	3396·4	6·0	—	0	2·0028
XXXIV	„ 8	6793·1	3395·8	—	2·1	0	2·0017
XXXV	„ 8	6786·5	3395·0	—	5·4	0	2·0022
XXXVI	„ 9	6814·8	3411·9	—	9·3	0	2·0028

Mittel = 2·00245 ± 0·00007.

Das Mittel aller Versuche in dem Apparate mit veränderlichem Volum und aller der, bei welchem Kaliumchlorat die Quelle für Sauerstoff war, ist

2·000903 + 0·00004 Unreinheit gleichmässig auf beide Gase verteilt,
1·99925 + 0·00005 „ allein dem Wasserstoff zugeschrieben

in fünf Reihen von 19 Versuchen zusammen.

Das Mittel aller Versuche in dem Apparat mit konstantem Volum, wo der Sauerstoff aus Silberoxyd erzeugt wurde, und der Wasserstoff

aus Natrium und Wasserdampf entweder direkt oder nach Absorption durch Palladium zur Verwendung kam, ist

2·002435 + 0·00006 Unreinheit in beiden Gasen gleich,
oder 2·002431 + 0·00006 „ im Wasserstoff allein.

Dies ist das Mittel von 53 Versuchen in fünf Reihen.

Wenn sechs Versuche verworfen werden, gilt der Wert:

2·002466 + 0·000003

als das Resultat von 47 Versuchen in fünf Reihen, und es macht keinen Unterschied, ob eine Unreinheit ganz dem Wasserstoff oder gleichmässig beiden Gasen zuerteilt wird. Der wahrscheinliche Wert ist 2·00245.

Dieser Wert verbunden mit dem Wert 15·882 gefunden von Lord Rayleigh für das Verhältnis der Dichten, giebt für das Atomgewicht von Sauerstoff **15.862.**

Dittmar und Hendersons Wert ist 15·866

Cookes und Richards Wert ist 15·869.

Leduc[1]) fand für das Volumverhältnis, indem er die Dichtigkeit des aus konzentrierter Kalilauge entwickelten elektrolytischen Gases bestimmte und seine eigenen Werte für die Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff benutzte, 2·0037

und für das Verhältnis der Dichten 15·905, wonach das Atomgewicht von Sauerstoff 15·876 wird.

Gegen Morleys[2]) zwei Versuche ist eingewendet worden, dass sein Apparat zu kompliziert, sein Massgefäss zu gross für genaue Messungen ist und er es auch als Explosionsgefäss gebraucht hat; dass er ferner seine Gase von einem Quecksilbertrog in einen andern gebracht und ihnen nicht die Möglichkeit gegeben hat, sich mit Wasserdampf zu sättigen. Seine Drucke mass er bis auf $_2\frac{1}{0\,0}$ mm. Er giebt das Volumverhältnis zu 2·00023,

gerade ein Zehntel der Differenz von zwei, die sich bei den oben beschriebenen Versuchen ergeben hatte.

[1]) Compt. rend. **115**, 313.

[2]) Americ. Journ. Science vol. **41**, Ser. 3, 220 u. 276.

Referate.

154. Über die Verbrennung des Kampfers und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei kalorimetrischen Messungen von Berthelot (A. ch. ph. (6) **23,** 126 bis 139. 1893). Neue Bestimmungen der Verbrennungswärme des Kampfers ergaben die Ungenauigkeit der früher benutzten Zahl (**11,** 278). Die verbesserten Verbrennungswärmen verschiedener Stoffverbindungen sind:

o-Dichlorbenzol	6178 *K* (*Cl* als verdünnte Salzsäure)
Perchlorbenzol	5090 „
Perchloräthan	1100, [1108] *K*
Perchloräthylen	1625, [1628] „
Perchlormethan	373, [378] „ 445 *K* als Gas
Chloroform	392, [894] „
Dichlortrimethylon	4265, [4262] „
Monochloressigsäure	1710, [1713] „
Trichloressigsäure	938, [937] „
Glyoxylsäure	1255, [1261] „
Ameisensäure	617, [620] „
Taurin	3829, [3822] „ *S* als verd. Schwefelsäure
Schwefelkohlenstoff	3945, [3928] „ 4009 als Gas
Hydrazinsulfat	1199, [1199] „
Stickstoffammonium	1570, [1576] „

Darnach muss eine grosse Zahl von bereits in die Litteratur übergegangenen Bildungs- und Reaktionswärmen um mitunter ziemlich grosse Beträge geändert werden.

W. O.

---

155. Untersuchungen über die Ureïde der Säuren mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff von C. Matignon (A. ch. ph. **28,** 70—125. 1893). Harnstoff und Salpetersäure geben folgende Neutralisationswärmen bei verschiedenen schliesslichen Verdünnungen:

1 Mol. in	2	Litern	3·7 *K*
1 „ „	4	„	2·3 „
1 „ „	8	„	1·3 „
1 „ „	24	„	0·0 „

Äthylharnstoff hat die Verbrennungswärme [4719], 4722 *K*, die Lösungswärme — 23 *K*.

Thioharnstoff hat die Verbrennungswärme [3419], 3428 *K* (Schwefel als verdünnte Schwefelsäure) und die Lösungswärme — 53 *K*. Die Neutralisationswärme mit Salpetersäure ist bei 4 l Verdünnung nur 0·2 *K*. Die Lösungswärme des Nitrats ist — 85 *K*. Auf überschüssiges Kali hat Thioharnstoff keine Wirkung.

Rhodanammonium hat die Verbrennungswärme [3440], 3450 *K*, die der des Thioharnstoffs sehr nahe kommt.

Guanidinnitrat hat die Verbrennungswärme [2089], 2078 *K*, die Lösungswärme — 102 *K*. Das Sulfat löst sich mit — 67 *K*. Die Neutralisationswärme des Guanidins mit Salpetersäure ist 141 *K*; das Sulfat giebt mit Baryt gefällt 58 *K* (für $Ba(OH)^2$). Guanidin löst sich mit + 12 *K*, doch enthielt die Substanz noch 0·4 Mol. Wasser. In Salpetersäure gelöst gab sie 154 *K*, was die Neutralisationswärme 142 *K*, übereinstimmend mit der obigen Messung, ergiebt. Guanidin ist ausgesprochen einsäurig, das Nitrat giebt keine Wärmetönung mit überschüssiger Salpetersäure.

Formylharnstoff hat die Verbrennungswärme [2078], 2073 *K*, die Lösungswärme — 72 *K*.

Acetylharnstoff. Verbrennungswärme [3611], 3609 *K*, Lösungswärme — 68 *K*.

Glykolharnstoff oder Hydantoïn hat die Verbrennungswärme [3124], 3119 *K*, die Lösungswärme — 61 *K*. Für Hydantoïnsäure sind die Zahlen [3089], 3084 *K*; in Kali löst sie sich mit 68 *K*.

Allantoïn hat die Verbrennungswärme [4148], 4138 *K*, die Lösungswärme — 75 *K*. Die Neutralisationswärme mit Kali ist 52 *K* für ein Äquivalent Kali.

Pyruvil oder Methylallantoïn. Verbrennung [5677], 5669 *K*.

Parabansäure. Verbrennung [2138], 2127 *K*, Lösung — 51 *K*.

Oxalursäure. Verbrennung [2088], 2077 *K*. Lösung in Kali 50 *K*. Das Kaliumsalz löst sich mit — 112 *K*. Das Ammoniumsalz hat die Verbrennungswärme [2761], 2752 *K*.

Oxaminsäure hat die Verbrennungswärme [1295], 1288 *K*. Das Kaliumsalz löst sich mit — 74 *K*. Die Neutralisationswärme ist 137 *K*. Harnstoffoxalat hat die Lösungswärme — 178 *K*, die Neutralisationswärme ist nahezu null, 2 *K*.

Dimethylparabansäure oder Cholestrophan hat die Verbrennungswärme [5391], 5386 *K*, die Lösungswärme — 47 *K*. Mit überschüssigem Kali bildet sie Oxalsäure und Dimethylharnstoff unter Entwicklung von 216 *K*. *W. O.*

---

156. Über einen Zustand der Materie, welcher durch die Unabhängigkeit vom Druck und vom spezifischen Volum charakterisiert ist von P. de Heen (Bull. Ac. Roy. Belg. (3) **24**, 267—285. 1892). Der Verf. teilt eine Anzahl von Überlegungen und Versuchen über das Verhalten der Stoffe in der Nähe der kritischen Temperatur mit, welche für den ersten Anblick überraschende Verhältnisse aufweisen. Indessen scheint dem Ref. der Umstand, dass beim kritischen Punkt die Kompressibilität den Grenzwert Unendlich und der Spannungskoëffizient den Grenzwert Null hat, zur Erklärung ausreichend zu sein, so dass bezüglich der Einzelheiten auf die Abhandlung verwiesen werden kann. *W. O.*

---

157. Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs von K. Olczewski und A. Witkowski (Bull. Acad. Cracovie, 1891, S. 340—343). Nach dem Verfahren von Terquem und Trannin wurde der Brechungskoëffizient zu 1·2235 für Natriumlicht gefunden. Die Dichte ist unter gleichen Umständen 1·124, so dass die Atomrefraktion $R^1 = 3{\cdot}18$, $R^2 = 2{\cdot}02$ folgt. Die Zahl stimmt völlig mit der von Dewar (**10**, 432).

Auch haben die Verf. die Lichtabsorptionsverhältnisse des flüssigen Sauerstoffs untersucht. *W. O.*

---

158. Über das Gesetz der Ausdehnung der Flüssigkeiten, deren Vergleich mit den auf Gase bezüglichen Gesetzen und die Gestalt der Isothermen bei Flüssigkeiten und Gasen von E. H. Amagat (C. r. **115**, 919—923. 1892). Die Mitteilung enthält Tabellen der Ausdehnungskoëffizienten für Äther zwischen 50 und 3000 Atm. und 0° und 198°; für Alkohol zwischen denselben Grenzen, für Chloräthyl und Schwefelkohlenstoff zwischen 500 und 3000 Atm. und 0° bis etwa 50°, sowie die Diskussion derselben. Bemerkenswert ist, dass ebenso wie bei Gasen die Isothermen mit den Koordinaten pv und p nahezu geradlinig sind, doch zeigt eine genauere Untersuchung, dass sie gegen die Axe der p leicht konvex sind und somit bei steigendem Druck schwach auseinandergehen. Gase verhalten sich ebenso. Der Verf. lässt die Frage offen, ob sie bei viel höheren Drucken geradlinig zu werden Neigung haben. *W. O.*

159. Die Wärmeausdehnung an der Trennungsfläche zweier fester Körper von P. de Heen (Mém. de la soc. roy. des sciences de Liège, **18**, 6 S. 1893). Es wurde von einer kupfernen Röhre ein Teil in Feilicht verwandelt, und dieses in dem übrigen Teil der Röhre eingepresst. Durch ein Sphärometer konnte die Lage der Oberfläche der gepressten Feilspäne gegen die Röhre beobachtet werden. Es ergab sich, dass beim Erwärmen auf 100° sich die Oberfläche um 0·030 mm gegen die Röhre, die 600 mm lang war, gehoben hatte. Dies deutet auf eine entsprechend stärkere Ausdehnung des aus dem Feilicht gebildeten Cylinders hin. Als die Röhre luftleer gepumpt wurde, verminderte sich die Wirkung auf $^2/_3$ ihres Wertes, so dass es unentschieden bleiben muss, ob die Erscheinung von oberflächlich verdichteter Luft herrührt, oder von einer Vergrösserung des Ausdehnungskoëffizienten in der Oberflächenschicht, wie der Verf. anzunehmen geneigt ist. *W. O.*

160. Bemerkungen über Silber von Carey Lea (Sill. Amer. Journ. **44**, 444—446. 1892). Fein zerteiltes Silber löst sich in Ammoniak unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Der Verf. meint, es sei dies wahrscheinlich der einzige Fall, wo Silber bei gewöhnlicher Temperatur durch atmosphärischen Sauerstoff oxydiert wird. Doch ist aus elektrochemischen Gründen anzunehmen, dass Lösungen von Natriumthiosulfat, Cyankalium u. dergl. ebenso wirken werden.

In verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst sich fein verteiltes Silber etwas auf, insbesondere das mit Milchzucker aus alkalischer Lösung reduzierte. Verdünnte Salpetersäure, Salz- und Essigsäure sind ohne Wirkung. Es ist auf neutrales Kupfersulfat ohne Wirkung, reduziert aber leicht Kupferchlorid. Quecksilber reduziert Silbernitrat, dagegen zersetzt Silber Sublimatlösung. Es ist bekannt, dass Ferrisulfat durch Silber reduziert wird, doch ist die Reaktion unvollständig. *W. O.*

161. Das Gesetz der Molekularkraft von W. Sutherland (Phil. Mag. (5) **35**, 211—295. 1893). Der Verf. stellt eine Zustandsgleichung für Flüssigkeiten auf und entwickelt aus ihr eine grosse Zahl von Konsequenzen, die er mit der Erfahrung vergleicht. Die Einzelheiten dieser sehr ausgedehnten Untersuchungen müssen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

162. Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abh. Isomere Allyl- und Propenylverbindungen von F. Stohmann und H. Langbein (Journ. f. pr. Chem. **46**, 530—546. 1893). Folgende Verbrennungswärmen (für konstanten Druck) wurden beobachtet.

Allylderivate.

Methylchavikol	$C^{10}H^{12}O$	13351	flüssig
Eugenol	$C^{10}H^{12}O^2$	12869	„
Eugenolacetat	$C^{12}H^{14}C^3$	14985	fest
Eugenolbenzoat	$C^{17}H^{16}O^3$	20653	„
Betelphenol	$C^{10}H^{12}O^2$	20869	flüssig
Betelphenolbenzoat	$C^{17}H^{16}O^3$	20654	fest
Methyleugenol	$C^{11}H^{14}O^2$	14594	flüssig
Saprol	$C^{10}H^{10}O^2$	12447	„
Apiol	$C^{12}H^{14}O^4$	14996	fest

Propenylderivate.

Anothol	$C^{10}H^{12}O$	13242	fest
Isoeugenol	$C^{10}H^{12}O^2$	12781	flüssig
Isoeugenolacetat	$C^{12}H^{14}C^3$	14890	fest
Isoeugenolbenzoat	$C^{17}H^{16}O^3$	20561	„
Methylisoeugenol	$C^{11}H^{14}O^2$	14480	flüssig
Äthylisoeugenol	$C^{12}H^{16}O^2$	16029	fest
Isosaprol	$C^{10}H^{10}O^2$	12345	flüssig
Asaron	$C^{12}H^{10}O^3$	15768	fest
Isoaziol	$C^{12}H^{14}O^4$	14390	„
Anisol	C^7H^8O	9055	flüssig

Die Propenylderivate haben stets geringere Verbrennungswärme, als die Allylderivate, und die Verff. betonen, dass allgemein die stabilen Formen bei Isomeren kleineren Energieinhalt besitzen.

Eine Reihe weiterer Schlüsse sind im Original nachzusehen. Die Verff. zeigen, dass die Lösung der Äthylenbildung durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen keineswegs eine konstante Wärmetönung bedingt, sondern Wert zwischen 300—500 K ergeben kann. *W. O.*

---

163. Trennung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung von E. C. C. Baly (Phil. Mag. (5) **35**, 200—204. 1893). Wird eine Geisslersche Röhre mit einem verdünnten Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd gefällt, so geht ersterer an die negative Elektrode, letzteres scheint gleichmässig verteilt zu bleiben. Gleichzeitig verschwindet die anfangs sehr deutliche Schichtung fast völlig. Auch von anderen Gasen wird Wasserstoff getrennt und an der negativen Elektrode gesammelt. Auch andere Gase verhalten sich ähnlich, indem eines von beiden an die negative Elektrode geht.

Die Schichtung tritt nur bei gemischten Gasen auf und fehlt bei reinem, sie ist daher als eine Folge jener Trennung aufzufassen. *W. O.*

---

164. Bemerkungen über einige neuere Bestimmungen von molekularer Refraktion und Dispersion von J. H. Gladstone (Phil. Mag. (5) **35**, 204—210. 1893). Eisenpentakarbonyl hat die Molekularrefraktion 67·43 für die Linie *A*, 69·57 für *D*, 72·42 für *F* etc., also eine sehr hohe Brechung und Zerstreuung.

Aus den Messungen von Soret (Arch. sc. ph. nat. **14**, 96) über die entsprechenden Alaune berechnet der Verf. die Atomrefraktionen für die *A*-Linie: $In = 13{\cdot}7$, $Ga = 11{\cdot}6$.

Die Atomrefraktion des Schwefels ist für die *D*-Linie: fest 16·0, flüssig 16·47, gasförmig (für *C*) 16·1, gelöst 16·0, aus Cl^2 16·3, aus SCl^2 16·0, aus SCl^2 16·1, aus S^2Cl^2 16·1.

Dewar hat dem Verf. Bestimmungen an flüssigem Äthylen mitgeteilt, welche die Molekularrefraktion für *A* gleich 17·41 gaben. Die Berechnung führt zu 17·4, in guter Übereinstimmung. *W. O.*

165. Die Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten von T. E. Thorpe (Journ. Chem. Soc. 1893, 262—273). Das gewöhnliche Dilatometer wird dahin verbessert, dass in die Röhre eine Erweiterung geblasen wird, welche die Flüssigkeit aufnimmt, so dass sie erst von einer bestimmten höheren Temperatur an in die Röhre tritt, während man doch ihr Volum bei 0° bestimmen kann. Für niedere Temperaturen dient ein Dilatometer von gewöhnlicher Form. Die Methoden der Herstellung, Kalibrierung und die Technik der Bestimmungen werden weiterhin ausführlich beschrieben. *W. O.*

166. Die Wärmeausdehnung und die spezifischen Volume einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge von P. E. Thorpe und L. M. Jones (Journ. Chem. Soc. 1893, 273—292). Die erhaltenen Zahlen sind:

	Siedepunkt	Molekularrefraktion beob.	ber. nach Kopp	n. Lassen	n. Schröder
Pentan	36·3°	117·6	121·0	117·2	117·3
Isopentan	30·4	118·3	121·0	117·2	117·3
Isohexan	62·0	139·3	143·0	139·8	138·0
Amylen	36·4	108·1	111·0	109·7	110·4
Isopren	35·8	103·9	99·0	102·3	103·5
Dimethylkarbinol	82·2	102·8	106·8	102·0	103·5
Dimethyläthylkarbinol	101·3	121·4	128·8	123·4	124·2
Inakt. Amylalkohol	131·4	123·3	128·8	123·4	124·2
Akt. Amylalkohol	128·7	122·0	128·8	123·4	124·2
Methyläthylketon	80.6	96·7	100·2	95·1	96·6
Methylpropylketon	101·7	118·5	122·2	117·2	117·3
Diäthylketon	102·1	117·7	122·2	117·2	117·3
Propionsäureanhydrid	168·6	154·2	153·2	150·3	151·8
Methylsulfid	37·5	75·1	77·6	75·8	75·9
Isobutylenbromid	149·6	142·6	144·2	142·8	138·0

Die nach der Formel von Kopp berechneten Werte stimmen schlecht, besser die nach Lossen (**4**, 588) und nach Schröder; bei letzteren ist die Stere gleich 6·90 angenommen worden. *W. O.*

167. Zusammenhang zwischen den Winkelgrössen isomorpher Krystalle und dem Atomgewicht der enthaltenen Metalle. Eine Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe der Doppelsulfate $R^2M(SO^4)^2.CH^2O$ von A. E. Tutton (Journ. Chem. Soc. S. 337—423. 1893). Die Ergebnisse seiner sehr ausgedehnten Versuche fasst der Verf. wie folgt zusammen.

Die Cäsiumsalze bilden sich und krystallisieren am leichtesten, dann folgen die des Rubidiums und schliesslich die des Kaliums.

Die Salze sind zwar isomorph, zeigen aber verschiedenen Habitus, und zwar weichen wieder Cäsium- und Kaliumverbindungen am weitesten voneinander ab.

Der Neigungswinkel β der Hauptaxe wächst mit dem Atomgewicht des Alkalimetalles, und zwar annähernd linear; die Änderung beträgt etwa 1°. Die Krystallwinkel ordnen sich zwar auch beim Rubidium zwischen Cäsium und Kalium, aber (wie zu erwarten war) nicht in gleichem Verhältnis.

Das zweiwertige Metall übt nur einen geringen Einfluss auf die Winkel aus.

Die Axenverhältnisse zeigen keine so deutliche und einfache Beziehung, wie der Neigungswinkel β oder die Flächenwinkel. *W. O.*

---

168. Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; Einfluss des Metalls auf die spezifische Drehung aktiver Säuren von P. Frankland und J. R. Applegard (Journ. Chem. Soc., S. 296—318. 1893). Folgende molekulare Drehungen wurden in zehnprozentigen Lösungen beobachtet.

Salz der Glycerinsäure	Mol. Drehung	Äquiv. Drehung
Li	— 23·1	— 23·1
Na	— 20·7	— 20·7
K	— 23·7	— 23·7
NH^4	— 23·1	— 23·1
Cu	— 22·2	— 22·1
Sr	— 33·3	— 16·7
Ba	— 35·4	— 17·7
Mg	— 34·7	— 17·4
Zn	— 47·0	— 23·5
Cd	— 65·1	— 32·5
	— 49·2	— 24·6

Wie man sieht, bestätigen diese Beobachtungen wiederum den von Oudemans aufgestellten und aus der Dissociationstheorie folgenden Satz, dass die Natur des Metalls keinen Einfluss auf die Drehung der Salze übt, mit der zu erwartenden Annäherung. Die Versuche selbst sind nicht hervorragend genau, denn es wurden Drehungen von 2° bis 4° beobachtet, die nur auf Zehntelgrade angegeben sind, also Ablesefehler von einigen Zehnteln enthalten werden, was in der Drehung Abweichungen von rund einer Einheit ausmacht. Ferner waren aber die Lösungen von relativ bedeutender Konzentration (10 Prozent), so dass ein mehr oder weniger beträchtlicher Anteil nicht dissociierten Salzes in den Lösungen anwesend war, welcher je nach der Natur des Metalles (namentlich bei den zweiwertigen) sehr verschieden sein kann, und auf den sich wohl die vorhandenen Verschiedenheiten werden zurückführen lassen.

Es macht einen wunderlichen Eindruck, dass die Verf. diese naheliegenden Überlegungen nicht selbst angestellt haben, sondern ihre Beobachtungen „quite out of harmony" mit der Dissociationstheorie finden. Sie erwähnen ferner als entscheidende Beweise gegen das Gesetz von Oudemans die anormal hohen Drehungen von Brechweinstein und Ammoniumantimonylmalat. Auch hier liegt die Aufklärung nicht fern: Das Anion dieser Salze ist nicht das der Wein- oder Äpfelsäure, sondern das der Antymonylwein- und Antimonyläpfelsäure. Denn das Antimon zeigt in diesen Verbindungen anomale Reaktionen, und bildet somit mit dem Säureion ein komplexes Ion, dessen Drehung naturgemäss ganz verschieden von der des Ions der einfachen Säure ist.

Es geht somit mit dieser Streitfrage, wie mit vielen anderen Einwänden gegen die Dissociationstheorie: die scheinbar schlagendsten Beweise gegen sie erweisen sich als vorzügliche Bestätigungen. Es muss gegenwärtig bereits als ein Mangel an wissenschaftlicher Vorsicht bezeichnet werden, wenn scheinbare Widersprüche gegen die Theorie ohne eingehende Untersuchung als Gegenbeweise angegeben werden. *W. O.*

---

169. Neue Untersuchungen über die Brechung und Zerstreuung des Lichtes in einer isomorphen Reihe von zweiaxigen Krystallen von F. L. Perot (Arch. soc. phys. et nat. **29**, 28—50 u. 121—140. 1893). Die Untersuchungen beziehen sich auf die Doppelsulfate des Rubidiums mit den Nitriolen, $RSO^4 + Rb^2SO^4 + 6H^2O$. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt

R	γ	β	α	Axenwinkel (gelb)	Dichte	Mol.-volum
	Brechungskoëffizienten					
Mg	1·46699	1·46897	1·47820	49°30′	2·41	205
Mn	1·47644	1·48091	1·49096	67°38′	2·49	211
Cd	1·48005	1·48512	1·49524	72° 7′	2·70	215
Fe	1·48124	1·48699	1·49780	73° 2′	2·51	210
Zn	1·48326	1·48822	1·49755	73°18′	2·59	207
Co	1·48596	1·49165	1·50123	75° 5′	2·56	207
Cu	1·48847	1·49065	1·50320	45° 0′	2·58	207
Ni	1·48963	1·49666	1·50582	81°43′	2·56	207

Allgemeine Schlüsse von durchgreifender Beschaffenheit haben sich nicht ergeben. *W. O.*

---

170. Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese von R. Pictet (Arch. sc. nat. **28**, 397 u. 517, 1892 und ib. **29**, 5. 1893). Die Abhandlung beginnt mit Spekulationen auf dem Gebiet der mechanistischen Hypothesen (deren Unzulänglichkeit gegenwärtig deutlicher als je vorher ersichtlich wird); der Verf. gelangt durch sie zu der Vorstellung, dass bei sehr niedrigen Temperaturen von verschiedenen möglichen chemischen Vorgängen nur einer, der des grössten „chemischen Gefälles" eintreten kann, indem für jeden Vorgang eine Minimaltemperatur vorhanden sein müsse, von der ab sie überhaupt erst möglich wird; der, welcher bei tiefster Temperatur eintritt, wäre darnach alsdann der einzig mögliche. Er setzt dann auseinander, wie durch die Kenntnis dieser Gebiete ausschliesslicher Reaktionen es möglich sein müsste, chemische Synthesen ohne Nebenprodukte auszuführen. Dem Ref. scheint indessen, dass (die Richtig-

keit dieser Betrachtung vorausgesetzt) solche Synthesen nur zu gewissen, keineswegs aber zu allen oder auch nur den meisten Verbindungen führen könnten.

Zur Prüfung seiner Anschauungen hat der Verf. eine Anzahl sehr interessanter Versuche angestellt, welche ergeben, dass die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge durch Temperaturerniedrigung so weit vermindert werden kann, dass sie praktisch gleich null erscheint. Diese sind bereits (**11,** 281) nach anderer Quelle erwähnt worden. Die Versuche über das vorstehend angedeutete synthetische Problem findet der Verf. im Einklang mit seinen Anschauungen; der Ref. kann sie nur im Gegensatz dazu finden. So giebt Toluol durch Nitrieren bei —55° 85 % Orthonitrotoluol, während bei 30° nur 60 % erhalten werden. Naphtalin giebt bei —55° 20 % α-Nitronaphtalin, 28 % α-Dinitro- und 40 % γ-Dinitronaphtalin; letzteres wurde bisher nicht direkt erhalten. Ähnlich sind die Ergebnisse anderer Versuche. Wie ohne jede Theorie oder Hypothese zu erwarten war, wird durch die Änderung der Temperatur (und die gleichzeitige Änderung der Konzentration etc.) das Verhältnis der Produkte geändert, ausschliessliche Reaktionen wurden aber ebensowenig bei den niederen, wie bei höheren Temperaturen beobachtet. *W. O.*

---

171. Einige Bemerkungen über Engelmanns Abhandlung über den Ursprung der Muskelkraft von A. Fick (Archiv f. d. ges. Physiol. **53,** 606—615. 1893). Gegen einige Ausführungen der fraglichen Abhandlung (**11,** 284), nach welchen der Muskel als eine reine thermodynamische Maschine aufgefasst werden soll, macht der Verf. mit Recht folgende Einwände geltend. Nach den vorliegenden Messungen lassen sich im arbeitenden Körper günstigstenfalls 0·2 der Energie als Arbeit, 0·8 als Wärme erhalten; dies würde bei einer thermodynamischen Maschine 114° als obere Temperatur voraussetzen. Nun können zwar nach Engelmann die „verbrennenden" Molekeln eine weit höhere Temperatur haben; für die thermodynamische Betrachtung ist aber nicht die Temperatur der Wärmequelle, sondern die des arbeitenden Stoffes massgebend (vgl. dazu die **8,** 568 erwähnte Abhandlung von C. Neumann). Auch zeigt der Verf., dass ein von Engelmann angegebener messender Versuch zur Ermittelung des Nutzeffekts nicht verwertet werden kann, da er keinen Kreisprozess darstellt. *W. O.*

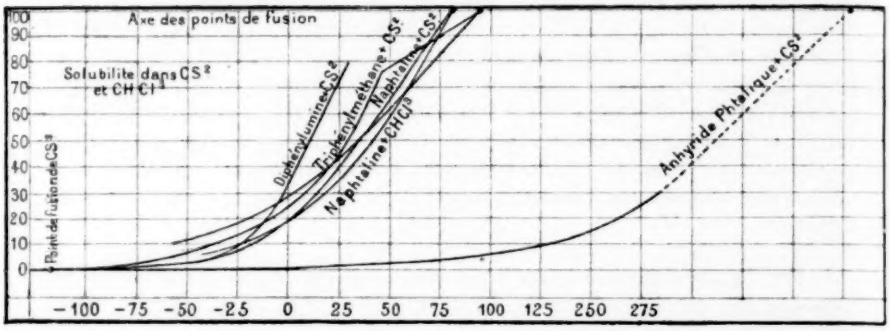
---

172. Über die Schmelzung des Calciumkarbonats von A. Joannis (C. r. **115,** 934—936. 1892). Der Dissociationsdruck des Calciumkarbonats beträgt beim Schmelzpunkt des Goldes nur etwa 9 Atm. und das Calciumkarbonat schmilzt bei dieser Temperatur nicht unter diesem Drucke; der Verf. vermutet daher, dass bei den Versuchen von Hall und Le Chatelier (**11,** 280), die bei dieser Temperatur Schmelzung beobachtet haben, eine Erniedrigung der Schmelztemperatur, durch den angewandten sehr bedeutenden mechanischen Druck bewirkt worden sei. Bei Erhitzungen auf höhere Temperaturen, welche Dissociationsdrucke von 22 Atm. und mehr ergaben, wurde Schmelzung erzielt. *W. O.*

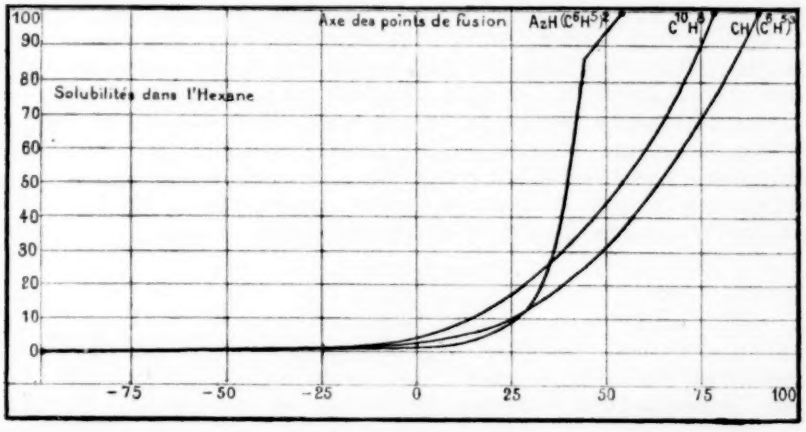
---

173. Über die Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten von A. Etard (C. r. **115,** 950—953. 1892). Der Verf. weist darauf hin, dass er bereits 1889 (C. r. **108,** 176) die Löslichkeitskurve als den geome-

trischen Ort der Mischungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel angesprochen habe, und dass daher, wenn der Schmelzpunkt des gelösten Körpers als der eine Endpunkt der Löslichkeitskurve angesehen wird, der Schmelzpunkt des Lösungsmittels das andere Ende bilden müsse (Über die theoretische Form der einfachsten Löslichkeitskurve oder der Kurve der Schmelzpunkte aller Mischungsverhältnisse, vgl. des Ref. Lehrb. d. Allg. Ch. I, 1026). Für Lösungsmittel, deren Erstarrungspunkt sehr tief liegt, wird die Löslichkeit daselbst annähernd null werden.



Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.



Löslichkeit in Hexan.

Der Verf. hat Versuche mit Chloroform (— 68°), Schwefelkohlenstoff (— 115°) und Hexan (unter — 100°) angestellt, welche ergeben, dass in der That in manchen Fällen die Löslichkeiten gegen Null konvergieren, wenn man auf die Schmelztemperatur des Lösungsmittels zurückgeht. Die beistehenden Kurven (deren Stöcke der Verf. mitzuteilen die Güte hatte) geben die beobachteten Löslichkeitskurven wieder. *W. O.*

174. Über die Schmelzung des Calciumkarbonats von H. Le Chatelier (C. r. **115,** 1009—1011. 1892). In einer vernickelten Stahlröhre ohne grossen Druck erhitzt, backt Calciumkarbonat zusammen, bildet aber keine feste, marmorartige Masse, der Druck ist also nicht, wie Joannis angenommen hatte, eine notwendige Bedingung für die Schmelzung. Der Verf. sieht die Ursache der Unterschiede in seinen Ergebnissen und der von Joannis darin, dass er schnell erhitzt hat, der letztere vermutlich langsam. Er weist auf eine grosse Anzahl von Fällen hin, wo infolge einer langsam eintretenden allotropischen Umwandlung während der Erwärmung bei demselben Stoff ganz verschiedene Schmelzpunkte beobachtet werden, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt; im ersten Falle pflegen niedrigere Schmelztemperaturen aufzutreten. Der Verf. hat sich bereits überzeugt, dass Kreide dieselben Erscheinungen zeigt, wie gefälltes Calciumkarbonat, während Calcit innerhalb der gleichen Grenzen (bis 1100°) keine Umwandlung erfährt.

W. O.

175. Über die Beziehung zwischen der Lichtgeschwindigkeit und der Grösse der Molekeln in brechenden Mitteln von P. Joubin (C. r. **115,** 1061—1062. 1892). Der Verf. stellt folgendes Gesetz auf

$$n - 1 = 0{\cdot}97 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{2\,m\,E}{\Sigma p}},$$

wo n der Brechungskoëffizient, E die Dichte in Bezug auf Wasserstoff, Σp die Anzahl der in der Molekel enthaltenen Atome, m die Kondensation, oder die Anzahl der chemischen Molekeln in der „wirklichen". Wie diese bestimmt wird, findet sich nicht angegeben; vermutlich wird der Wert angenommen, welcher am besten zum „Gesetz" stimmt.

Der weitere Inhalt der Notiz mag auf sich beruhen bleiben. *W. O.*

176. Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Der Druckkoëffizient von E. H. Amagat (C. r. **115,** 1041—1045. 1892). Aus den Isothermennetzen wurden die Drucke abgelesen, welche für verschiedene Temperaturen zu einem konstanten Volum gehören (die Isochoren nach Ramsay und Young); Tabellen über Kohlendioxyd für $v = 0{\cdot}02385$ bis $0{\cdot}00187$, bei 0° bis 258°, über Äthylen in ähnlichem Umfange, und kleinere über Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft werden mitgeteilt. Der Ausdruck $B = \frac{\Delta p}{\Delta t}$, der Druck-Temperaturkoëffizient für konstantes Volum, erweist sich vom Druck in sehr hohem Masse, von der Temperatur dagegen fast gar nicht abhängig. Es entspricht dies dem von Ramsay und Young erhaltenen Resultat, dass die Isochoren gerade Linien (oder nahezu solche) sind. *W. O.*

177. Über die Dichte des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffes von A. Leduc (C. r. **115,** 1072—1074. 1892). Das Gewicht des Kohlenoxyds in einem Ballon, welcher 2·9440 g Luft fasste, wurde gleich 2·8470, 2·8468, 2·8469 gefunden, woraus die Dichte 0·96702 folgt. Da Sauerstoff die Dichte 1·10503 hat, so folgt $C = 12{\cdot}003$ unter der Voraussetzung, dass das Volumgesetz streng erfüllt ist. *W. O.*

178. Kritische Reduktion der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat von G. Hinrichs (C. r. **115,** 1074—1078. 1892). Der Verf. behauptet: „Die einzige positive Thatsache, welche durch die Bestimmungen von Stas und die ebenso beachtenswerten von Marignac festgestellt ist, ist die, dass das Verfahren mit dem Chlorat nicht mit Recht (legitimement) zur Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs angewandt werden kann". Er gründet diese Meinung darauf, dass er einen Gang der einzelnen Abweichungen mit der angewandten Substanzmenge in den Beobachtungszahlen zu erkennen glaubt.

W. O.

179. Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Die Druckkoëffizienten von E. H. Amagat (C. r. **115,** 1238—1242. 1892). Die mitgeteilten Tabellen beziehen sich auf Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol. Der Koëffizient $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ ist auch hier (vgl. Referat 176) fast konstant: er nimmt für Äther sehr langsam mit steigender Temperatur ab, für Alkohol zu. Der Verf. hält diese Unterschiede für thatsächlich vorhanden, und giebt eine Betrachtung zu ihrer Erklärung. *W. O.*

180. Über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens von J. Violle (C. r. **115,** 1273—1275. 1892). Der Glanz der positiven Kohlenspitze bleibt bei Lichtbögen von 500 bis 34000 Watt derselbe, somit auch ihre Temperatur; der Verf. fasst diese daher als die Verflüchtigungstemperatur der Kohle auf. Kalorimetrische Bestimmungen ergaben, dass 1 g Graphit von dieser Temperatur bis 0° rund 1600 cal. abgiebt, woraus sich nach plausiblen Annahmen über die spezifische Wärme der Kohle die Temperatur von 3500° für den heissesten Teil des Bogens berechnet. *W. O.*

181. Beziehungen zwischen den Bildungswärmen und den Reaktionstemperaturen von M. Prud'homme (C. r. **115,** 1037—1038. 1892). Im Anschluss an die Versuche von Pictet (**11,** 281) macht der Verf. darauf aufmerksam, dass die Temperatur, bei welcher zwei Stoffe aufeinander reagieren, in analogen Fällen im umgekehrten Sinne der entsprechenden Reaktionswärmen liegen.

W. O.

182. Über die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten von H. Bagard (C. r. **116,** 27—29. 1893). Die Note enthält Mitteilungen über die thermoelektromotorischen Kräfte zwischen Zinksulfatlösungen verschiedener Konzentration. Sie haben alle ein Maximum zwischen 50° und 70°. Das Gesetz der Spannungsreihe bestätigte sich sowohl zwischen verschiedenen Konzentrationen, wie verschiedenen Temperaturen. *W. O.*

183. Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit des Wassers von E. H. Amagat (C. r. **116,** 41—44. 1893). Die mitgeteilten Tabellen geben das Volum des Wassers für Drucke von 1 bis 1000 Atm. und für Temperaturen zwischen 0° und 198°; für Temperaturen bis 50° sind ferner die Drucke bis auf 3000 Atm. ge-

steigert worden. Daraus sind die Koëffizienten der Zusammendrückbarkeit $\mu = \frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}$ für verschiedene Drucke und Temperaturen berechnet worden. Wie bei anderen Flüssigkeiten nimmt der Koëffizient mit wachsendem Druck ab, und die Änderung $\frac{\Delta \mu}{\Delta p}$ ist einerseits von der Temperatur nur wenig abhängig. Der Koëffizient μ selbst nimmt mit steigender Temperatur ab und geht, wie schon Pagliani und Vicentini gezeigt haben, durch ein um 50° belegenes Minimum. Es zeigt sich, dass das Minimum auch bei höheren Drucken bestehen bleibt, nur erscheint es zunehmend schwächer ausgeprägt. *W. O.*

---

184. Über die Änderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur von Ch. Ed. Guillaume (C. r. **116**, 51—54. 1893). Kreichgauer und Jäger haben (**11**, 693) in ihrer Arbeit über den gleichen Gegenstand bereits die gute Übereinstimmung ihrer Messungsergebnisse mit denen des Verf. hervorgehoben. Der Verf. weist nunmehr nach, dass diese Übereinstimmung noch viel weiter geht, als es der Anblick der beiderseits erhaltenen Formeln auf den ersten Blick vermuten lässt. *W. O.*

---

185. Über die Gleichung von van der Waals und den Beweis des Satzes von den übereinstimmenden Zuständen von G. Meslin (C. r. **116**, 135—136. 1893). Ist die Zustandsgleichung von van der Waals gegeben:

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0,$$

so können wir a, b und R durch die kritischen Werte π, φ, ϑ ausdrücken, und daher schreiben

$$f(p, v, T, \pi, \varphi, \vartheta) = 0.$$

Ändern wir nun die Volumeinheit, so muss die Gleichung bestehen bleiben; sie enthält daher die beiden Volumgrössen v und φ in der Gestalt $\frac{v}{\varphi}$. Gleiches gilt für Druck und Temperatur. Dies führt zu

$$f = \left(\frac{p}{\pi}, \frac{v}{\varphi}, \frac{T}{\vartheta}\right) = 0$$

oder, wenn man die bekannten Abkürzungen, $\frac{p}{\pi} = \varepsilon$ u. s. w. einführt

$$f = (\varepsilon, n, m) = 0,$$

welches die reduzierte Gleichung von van der Waals ist.

Der Beweis ist davon abhängig, dass die Anzahl der Parameter a, b, R die gleiche ist, wie die der Veränderlichen p, v, T.

Statt der kritischen Werte π, φ und ϑ kann man jedes andere zusammengehörige Wertsystem einführen (wie schon von Natanson bemerkt worden ist. Ref.). *W. O.*

---

186. Über das Atomgewicht des Palladiums von A. Joly und E. Leidié (C. r. **116**, 146—148. 1893). Das Verfahren bestand in der elektrolytischen Abscheidung des Metalls aus dem Kaliumpalladochlorid. In 4 Versuchen mit Salz,

welches bei 100° im leeren Raum getrocknet war, wurde auf 7·7103 g K^2PdCl^4 2·5020 Metall erhalten, was für $K = 39{\cdot}136$ und $Cl = 35{\cdot}453$ ergiebt $Pd = 105{\cdot}72$. Einige Reduktionsversuche mit Wasserstoff geben etwas höhere Werte, die aber dem Verf. nicht so zuverlässig, wie die erstgenannten erschienen. *W. O.*

---

187. Zersetzung der alkalischen Aluminate bei Gegenwart von Thonerde von A. Ditte (C. r. **116,** 183—185. 1893). Eine wässerige Auflösung von Kali- oder Natronaluminat scheidet langsam krystallisierte Thonerde, $Al(OH)^3$, aus und verliert auf diese Weise einen grossen Teil ihres Thonerdegehaltes; andererseits löst Alkali amorphe Thonerde auf. Der Verf. giebt eine ziemlich umständliche Theorie dieser Erscheinung, die einfach eine Folge der grösseren Löslichkeit (geringeren Beständigkeit) der amorphen Thonerde gegenüber der krystallisierten ist, so dass eine Aluminatlösung, die mit amorpher Thonerde im Gleichgewicht ist, es nicht mit krystallisierter sein kann, sondern Thonerde verlieren muss. *W. O.*

---

188. Elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits von M. Vizes (C. r. **116,** 185—188. 1893). Der Verf. hat ein Salz dargestellt, welchem er früher die Formel $K^2HPt^3O(NO^2)^6 + 3H^2O$ zugeschrieben hatte; später fand er, dass die Formel $K^2H^4Pt^3O(NO^2)^6 + 3H^2O$ sei. Indem er zu einer Lösung des sauren Salzes wachsende Mengen Kali setzte, und die Leitfähigkeit bestimmte, fand er die der Neutralisation entsprechende Kalimenge, wo die Leitfähigkeit ein Minimum ist, dem Verbrauch von $3KOH$ entsprechend, wodurch sich die zweite Formel bestätigte.

(Eine einfache alkalimetrische Titration hätte in diesem Falle ebensoviel geleistet. Ref.)

Ferner untersuchte der Verf. den Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der fraglichen Gemenge; die erhaltenen Ergebnisse sind graphisch dargestellt. *W. O.*

---

189. Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten von A. Colson (C. r. **116,** 319—322. 1893). Isobutyl-Amyläther dreht bei — 40° nach links, während er bei Temperaturen über 0° nach rechts dreht. Es ist dies ein Bedenken erregender Einwurf gegen die von Ph. Guye aufgestellte Theorie. *W. O.*

---

190. Über die Dichte des Stickoxyds von A. Leduc (C. r. **116,** 322—323. 1893). Das aus der Lösung in Ferrosalzen enthaltene Stickoxyd ist nicht rein, sondern enthält 0·1 bis 0·2 Proz. eines fremden Gases. Unter Berücksichtigung der entsprechenden, einigermassen unsicheren Korrektion fand der Verf. die Dichte des Gases gleich 1·0387, woraus sich berechnet, dass das Molekularvolum des Stickoxyds gleich 0·99987 ist, wenn das des Sauerstoffs gleich eins gesetzt wird. *W. O.*

---

191. Neues System der Atomgewichte, teilweise auf die unmittelbare Bestimmung der Molekulargewichte gegründet von A. Leduc (C. r. **116,** 383—386. 1893). Auf Grund seiner Gaswägungen berechnet der Verf. unter Annahme

des Gay-Lussacschen Volumgesetzes und unter Benutzung einer Messung von Mascart über das Verhältnis der elektrochemischen Äquivalente von Silber und Wasserstoff ein System anderer Atomgewichte, welche von den bisher angenommenen teilweise abweichen. Beachtet man, dass die Schwierigkeit, sich von der chemischen Reinheit seiner Vesuchsobjekte zu überzeugen, nirgend so gross ist, wie bei Gasen, so wird man sich schwerlich entschliessen, den Gaswägungen des Verf. ein grösseres Zutrauen zu schenken, als den Analysen von Stas. *W. O.*

192. Über die Mischungen von Äther und Wasser von L. Marchis (C. r. **116,** 388—390. 1893). Der Verf. findet, dass der Siedepunkt des Äthers durch Zusatz von Wasser sich so lange nicht ändert, bis das Wasser in solchem Überschuss vorhanden ist, dass eine homogene Lösung von Äther in Wasser entsteht. Er hat offenbar kein hinreichend empfindliches Thermometer angewendet. *W. O.*

193. Über die Bildungswärme des Arragonits von H. Le Chatelier (C. r. **116,** 390—392. 1893). Durch Auflösen von Kalkspat und Arragonit in verdünnter Salzsäure ergab sich, dass der Unterschied ihrer Bildungswärmen nur sehr gering ist und in entgegengesetzter Richtung liegt, als bisher nach den Versuchen von Favre und Silbermann angenommen wurde; der Betrag ist $-3\,K$ an Stelle von $+20\,K$. Daher ergiebt sich, dass das Gebiet der Beständigkeit beim Arragonit unterhalb der Temperatur und bei höheren Drucken liegen muss, als der umkehrbaren Umwandlung entsprechen. *W. O.*

194. Über die Bestimmungen des Atomgewichts des Bleis von Stas von G. Hinrichs (C. r. **116,** 431—433. 1893). Der Verf. kommt zu dem Ergebnis, dass die fraglichen Bestimmungen nichts taugen. *W. O.*

195. Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichtes von Ch. Lepierre (C. r. **116,** 580—581. 1893). Ohne Angaben von Einzelheiten teilt der Verf. mit, dass er nach vier Methoden das fragliche Atomgewicht bestimmt habe. Die Methoden sind: a) Elektrolyse des Thallosulfats, b) elektrolytische Bestimmung des Thalliums in Tl^2O^3 nach der Umwandlung in Thallosulfat, c) Gewicht des Thallioxyds, das bei der Schmelzung von Thallosalzen mit Kali erhalten wurde, d) Reduktion von Thallioxyd durch Wasserstoff. Die erhaltenen Werte sind:

a) 203·52 bis 203·69
b) 203·53 „ 203·73
c) 203·44 „ 203·79
d) 203·54 „ 203·60

Allgemeines Mittel $Tl = 203{\cdot}62$. Die Bezugseinheit ist nicht angegeben, scheint aber $O = 15{\cdot}96$ zu sein. *W. O.*

196. Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie von W. Wien (Sitzungsber. Berl. Ak. 1893, 55—62). Dehnt man die von Boltzmann nach Bartolis Vorgange gegebenen Entwickelungen über den durch strahlende Energie bedingten Druck auf die Betrachtung der Strahlung bei verschiedenen Temperaturen, so gelangt man zunächst zu folgender Überlegung. Wird durch Verkleinerung des von vollkommen reflektierenden Wänden begrenzten Raumes die Dichte der strahlenden Energie so weit erhöht, bis sie gleich der ist, die von einem heisseren Körper ausgeht (die strahlenden Körper alle vollkommen schwarz gedacht), so muss sie auch in Bezug auf die vorhandenen Wellenlängen der letzteren gleich geworden sein, da sonst ein perpetuum mobile zweiter Art möglich wäre. Nun lässt sich im ersten Falle nach dem Dopplerschen Prinzip die Änderung der Wellenlängen berechnen. Führt man diese Rechnung durch, so ergiebt sich folgender Satz:

„Im normalen Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers verschiebt sich mit veränderter Temperatur jede Wellenlänge so, dass das Produkt aus Temperatur und Wellenlänge konstant bleibt." *W. O.*

---

197. Einige allgemeine Ergebnisse aus der Untersuchung der Ureïde von C. Matignon (A. ch. ph. (6) **28**, 498—528. 1893). Aus den früher mitgeteilten Messungen (**11**, 698 und 836) zieht der Verfasser Schlüsse, die zum Teil bekanntes bestätigen, zum Teil neu sind. So findet sich eine Anzahl von Bestätigungen für den von Stohmann ausgesprochenen Satz, dass die Substitution von Methyl an Stickstoff eine grössere Verbrennungswärme giebt, als am Kohlenstoff.

Ferner ergiebt sich, zunächst an den Harnstoffen, die Regel, dass die methylierten Verbindungen eine nach der positiven Seite geänderte Lösungswärme besitzen, was sich auch für andere Stoffe bestätigt. Für die Salze mehrbasischer Säuren werden einige vom Ref. schon früher geltend gemachte Gesichtspunkte hervorgehoben. Zum Schluss findet sich eine Tabelle von Bildungswärmen zusammengestellt, welche die Stoffe umfasst, über welche früher berichtet worden ist. *W. O.*

---

198. Verbrennungswärme chlorhaltiger Verbindungen von Berthelot und Matignon (A. ch. ph. **28**, 565—574. 1893). Genauere Einzelheiten über einige Stoffe, deren Verbrennungswärmen bereits früher (**11**, 278) mitgeteilt worden sind. *W. O.*

---

199. Über die Verschiebung des Gleichgewichts von P. Duhem (Ann. sc. norm. sup. **9**, 375—379. 1892). Der Verf. spricht den Satz über die Änderung des Gleichgewichts durch Änderung der Parameter möglichst allgemein folgendergestalt aus:

„Ein Gebilde sei bei gegebener Temperatur unter der Wirkung bestimmter äusserer Kräfte im Gleichgewicht; fügt man letzteren bei konstanter Temperatur neue, unendlich kleine Kräfte hinzu, so wird das Gleichgewicht gestört, und es stellt sich ein neuer Zustand her. Die bei diesem Übergange von den störenden Kräften geleistete Arbeit ist stets positiv." *W. O.*

---

200. Über die Entstehung der Farben von W. Ackroyd (Ch. N. **67**, 27, 64, 111, 147. 1893). Der Verf. stellt folgende natürliche Farbenreihe auf: weiss, blau, grün, gelb, orange, rot, braun, schwarz, und zeigt, dass vergleichbare Stoffe mit wachsendem Atom- oder Molekularvolum in der Reihe vorschreiten, z. B.

	Molekularvolum
MgO, weiss	11·8
ZnO, gelblich	14·8
CdO, rot bis braun	15·6
HgO, rot	19·5

Der Verf. nimmt an, dass beim absoluten Nullpunkt alle Stoffe weiss sind und die höheren Farben um so eher annehmen, je grösser ihr Molekularvolum ist. Die Reihe selbst ist aus den Farbänderungen der Stoffe beim Erwärmen hergeleitet.

Das Jod bildet eine Ausnahme, der Verf. versucht eine Erklärung mittels der Annahme verschiedener Molekularzustände (die aber nicht stichhaltig ist, Ref.) und stellt einige Rechnungen über molekulare Dimensionen und „Ätherbrecher" an.

W. O.

Bücherschau.

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik von Dr. W. Nernst. XIX u. 589 S. Stuttgart, F. Enke. 1893. Preis Mk. 13. —.

Der vorliegende stattliche Band ist eine Neubearbeitung des früher (**9**, 774) erwähnten allgemeinen Teils des Handbuches der anorganischen Chemie, und man muss dem Verf. Dank wissen für die Bereitwilligkeit, mit welcher er dem seinerzeit ausgesprochenen und sicher von vielen geteilten Wunsche nach einer Sonderausgabe seiner verdienstlichen und wertvollen Arbeit nachgekommen ist. Die in jener Anzeige hervorgehobenen eigentümlichen Vorzüge in Behandlung des Gegenstandes erscheinen in der vorliegenden Neubearbeitung noch weiter gesteigert und sichern dem Werke eine selbständige und eigenartige Stellung in der Litteratur. Gerade für denjenigen, dem es Schwierigkeiten macht, in die neuerschlossenen Gebiete der Stöchiometrie und der chemischen Energetik einzudringen, ist die hier gebotene Gelegenheit, die gleichen Dinge in anderer und selbständiger Darstellung auf sich wirken zu lassen, ein gar nicht zu überschätzendes Hilfsmittel besserer und allgemeinerer Auffassung. Die wenigeren aber, welche sich in unserem Gebiete einigermassen zu Hause fühlen, werden sich nicht minder durch manche eigenartige Darstellung und weitreichende Anschauung erfreut und gefördert fühlen.

W. O.

Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft II. Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen von Dr. E. Přziwoznik. 32 S. Heft III. Die Adelsdokumente österreichischer Alchemisten und die Abbildungen einiger Medaillen alchemistischen Ursprungs von Dr. Al. Bauer. 64 S. Wien, A. Hölder. 1893.

Der Inhalt der beiden Hefte ist durch den Titel genügend bezeichnet; beide enthalten mancherlei Nachrichten, deren Interesse über den unmittelbaren Anlass hinausgeht und der für die Geschichte der Chemie von Bedeutung sind. *W. O.*

Seifenblasen. Vorlesungen über Kapillarität von C. V. Boys. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. G. Meyer. VIII und 86 S. Leipzig, J. A. Barth. 1893. Preis Mk. 3.—.

In diesem Buche hat der Verf., der ein Virtuose der physikalischen Experimentierkunst ist, ein ungemein gelungenes Beispiel einer wissenschaftlich wert- und reizvollen populären Schrift gegeben, deren Inhalt um so interessanter genannt werden muss, als er zur Erlangung klarer Vorstellungen auf einem Gebiet dienen kann, in welchem als einem beliebten Tummelplatz mathematisch-physikalischer Spekulationen die einfachen Grundthatsachen unter der übergelagerten Schicht hypothetischer Annahmen nur mit einiger Mühe wieder erkannt werden konnten. Eine grosse Anzahl neuer, hübscher und leicht auszuführender Versuche machen den Leser, der sich die Mühe giebt, sie nachzumachen, allseitig mit den Wirkungen der Oberflächenenergie vertraut.

Die Übersetzung ist sachgemäss und flüssig. Die 58 Holzschnitte, welche die Experimente veranschaulichen, verdienen alles Lob. *W. O.*

Die Akkumulatoren. Eine gemeinschaftliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung von K. Elbs. VIII und 35 S. Leipzig, J. A. Barth. 1893. Preis Mk. 1.—.

Das Büchlein wird sich allen denen nützlich erweisen, welche sich mit der Anwendung der so überaus bequemen und ergiebigen Quelle elektrischer Energie, welche die Akkumulatoren darbieten, vertraut machen wollen. Die Darstellung ist einfach und anschaulich; besonders ist zu loben, dass der Verf. sich die gegenwärtigen geläuterteren Anschauungen über das Wesen der Elektrolyte und den Vorgang in der Voltaschen Kette zu eigen gemacht hat und sachgemäss anwendet. Nur wird die auf S. 21 vorgetragene Theorie von der schützenden Wasserstoffhülle künftig abzuändern oder zu vertiefen sein. Die praktischen Anweisungen zur Behandlung der Akkumulatoren (S. 22—35) sind, soviel der Ref. urteilen kann, völlig sachgemäss. *W. O.*

Experiments upon Magnesia alba, Quick-Lime and other Alcaline Substances by Jos. Black. 1755. Alembic Club Reprints No. 1. Edinburgh, Clay and London, Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co., Ltd. 1893. 47 S.

Sehr zum Vorteil eines tieferen und erfolgreichern Studiums der Naturwissenschaft macht sich seit einiger Zeit ein erhöhtes Interesse für geschichtliche Studien geltend, welches zunächst in der Veranstaltung von Neudrucken klassischer Arbeiten seinen Ausdruck findet. Auch das vorliegende Bändchen, dem andere folgen sollen, enthält eine solche klassische Arbeit: die so ungemein wichtige und schön durchgeführte Untersuchung, durch welche Black den Unterschied zwischen kaustischen und „milden" Alkalien aufgedeckt hat. Man kann den Herausgebern (die sich nicht genannt haben) nur dankbar für ihre Gabe sein und wird mit lebendigem Interesse die unmittelbare Bekanntschaft mit jener, meist wohl nur dem Namen nach gekannten Arbeit machen. *W. O.*

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1893. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Dr. J. M. Eder. 7. Jahrgang. Halle, W. Knapp. 1893. X und 586 S. Preis Mk. 8.—.

Mit erfreulicher Regelmässigkeit ist das mehrfach erwähnte Jahrbuch auch heuer erschienen, und bietet wie immer einen vollständigen Überblick über die sämtlichen, dem grossen Gebiet der Photographie angehörigen Arbeiten des Jahres 1892. *W. O.*

Die Lehre von der Elektrizität von Gustav Wiedemann. 2. Aufl., zugleich 4. Aufl. der Lehre vom Galvanismus. Band I. VII und 1024 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1893. Preis Mk. 26. —.

Die neue Auflage des weitbekannten Werkes lässt wiederum die unermüdliche Sorgfalt erkennen, mit welcher der Verf. das weitschichtige Material des Gebietes zusammengetragen und verarbeitet hat. Der vorliegende erste Band enthält neben einer von Hankel verfassten historischen Einleitung und den Grundlehren der Elektrostatik die Lehre von der Berührungselektrizität, die Bestimmungen von Leitfähigkeiten und elektromotorischen Kräften, die Beschreibung galvanischer Elemente und die elektrischen Erscheinungen an Nichtleitern. Von besonderem Interesse für den Physikochemiker sind insbesondere die Kapitel über Leitfähigkeit und elektromotorische Kräfte, in denen auch das Material sich zusammengestellt findet, welches in Bezug auf die Theorie von Arrhenius in letzter Zeit so reichlich beschafft worden ist.

Das ganze Werk ist auf fünf Bände berechnet. Der berühmte Verf. wird sich mit ihrer Vollendung ein Denkmal gesetzt haben, wie es würdiger nicht gedacht werden kann. *W. O.*

Encyclopédie scientifique des Aide-Mèmoire publ. sous la dir. de M. Léauté
Gauthier-Villars et Fils. G. Masson. Paris.
Ch. Ed. Guillaume, Unités et Etalons. 190 S.
P. Minel. Introduction à l'Électricité Industrielle I, 227 S.; II, 176 S.

Unter dem obenstehenden Gesamttitel haben die beiden bekannten Pariser Verlagshandlungen eine grosse Reihe von handlichen vorzüglich gedruckten Bändchen herausgegeben, welche das Notwendigste und Wissenswerteste auf den verschiedenartigsten Gebieten der angewandten Wissenschaft enthalten. Für unsere Zwecke ist insbesondere das von Guillaume herausgegebene Bändchen von Interesse, welches nach allgemeiner Einleitung über physikalische Grössen die Einheiten und die Grundmasse behandelt, und alsdann zu der speziellen Erörterung der geometrischen, kinematischen, mechanischen, thermischen, elektrischen und photometrischen Grössen übergeht.

Die Darstellung ist ausgezeichnet durch Klarheit und Durchsichtigkeit. In Bezug auf den eingenommenen Standpunkt hat der Verf. endgültig mit dem noch heute fast allgemein herrschenden Vorurteil gebrochen, als seien die nicht mechanischen Grössen in sogenanntem absolutem Masse (cm, g, sec.) ausdrückbar; in dieser Beziehung ist das Buch das einzige, so viel dem Ref. bekannt, in welchem darüber Klarheit herrscht. Eine Anzahl von Vergleichstabellen machen das Buch praktisch sehr nützlich.

Von den beiden Bänden zur Elektrik behandelt der erste das Potential, den Kraftfluss und die elektrischen Grössen, der zweite den Magnetismus, die Induktion und die Dynamomaschine. Auch hier lässt sich das Streben des Verf. nach Klarheit und sorgfältiger Scheidung des Thatsächlichen vom Hypothetischen lobend anerkennen. Doch würde hier durch die Gruppierung der elektrischen Grössen um den entscheidenden Grundbegriff, die Energie, noch weit mehr an Vereinfachung und Aufklärung zu gewinnen sein, als der Verf. erreicht hat. Es wirkt ferner leicht verwirrend, wenn in üblicher Weise das Potential als die Arbeit definiert wird, welche von der Einheit der Elektrizitätsmenge geleistet wird, wenn sie aus der Unendlichkeit bis zu dem betrachteten Punkt geführt wird; der Anfänger ist alsdann geneigt, das Potential als eine Arbeit oder Energie anzusehen, während es doch ein Verhältnis $\frac{\text{Energie}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$ ist.

Die S. 150 gegebene Darstellung über Ohms Entdeckung im Verhältnis zu den Arbeiten von Pouillet ist unrichtig; Ohm hat sein Gesetz nicht theoretisch, sondern experimentell gefunden und begründet. Ebenso lässt die S. 209 gegebene Darstellung des Verhältnisses zwischen chemischer und elektrischer Energie zu wünschen übrig. *W. O.*

Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Forschungen der Wissenschaft von W. Ramsay. Unter Mitwirkung des Verf. bearbeitet von G. C. Schmidt. X u. 446 S. Anklam, Schmidt's Verlag. Preis Mk. 4.50.

Das Buch ist im wesentlichen eine Übersetzung des früher (**8**, 240) angezeigten Elementary systematic chemistry des Verf., doch, wie ein Vergleich ausweist, in vielfach geänderter und insbesondere erweiterter Gestalt. Es kann daher im wesentlichen auf den früheren Bericht verwiesen werden. Durch die ausgedehnte Berücksichtigung der physikalischen Verhältnisse zeichnet es sich, wie schon erwähnt, den meisten derartigen Büchern gegenüber vorteilhaft aus. *W. O.*

Physikalisches Praktikum mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von E. Wiedemann und H. Ebert. 2. Aufl. XXIV und 455 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1893.

Die erste Auflage dieses Werkes ist bereits früher (**7**, 238) angezeigt worden, und es kann, was die Anlage und den Charakter des Buches anlangt, auf jenen Bericht verwiesen werden. Die neue Auflage enthält mancherlei Verbesserungen und Ergänzungen gegen die frühere.

Für eine künftige Auflage sei die Bemerkung auf S. 2, dass man die maximalen Fehler einer zusammengesetzten Messung durch Summierung der Einzelfehler erhält, der erforderlichen Berichtigung, resp. Einschränkung empfohlen. Ebenso dürfte der Satz, dass sämtliche physikalischen, durch Messung erhaltenen Grössen sich auf Längen, Zeiten und Massen zurückführen lassen, bloss hypothetischen Wert haben. *W. O.*

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

XI. BAND. 6. HEFT.

MIT 6 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XI. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1893.

Ausgegeben am 28. Juni 1893.

Inhalt.

Seite

J. J. van Laar, Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur. (Mit 1 Textfigur) 721

A. Hantzsch u. *A. Miolati*, Über den Einfluss der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosäuren 737

L. Boltzmann, Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle 751

O. Schönrock, Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen 753

H. Jahn, Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen. (Mit 1 Textfigur) 787

G. Hüfner, Über die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung. (Mit 1 Textfigur) 794

Sv. Arrhenius, Die Elektrolyse von Alkalisalzen 805

G. Bredig, Die Dissociation des Wassers 829

A. Scott, Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach. (Mit 1 Textfigur) 832

Referate: 154. Berthelot: Über die Verbrennung des Kampfers und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei kalorimetrischen Messungen. — 155. C. Matignon: Untersuchungen über die Ureide der Säuren mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff. — 156. P. de Heen: Über einen Zustand der Materie, welcher durch die Unabhängigkeit vom Druck und vom spezifischen Volum charakterisiert ist. — 157. K. Olczewski u. A. Witkowski: Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs. — 158. E. H. Amagat: Über das Gesetz der Ausdehnung der Flüssigkeiten, deren Vergleich mit den auf Gase bezüglichen Gesetzen und die Gestalt der Isothermen bei Flüssigkeiten und Gasen. — 159. P. de Heen: Die Wärmeausdehnung an der Trennungsfläche zweier fester Körper. — 160. Carey Lea: Bemerkungen über Silber. — 161. W. Sutherland: Das Gesetz der Molekularkraft. — 162. F. Stohmann u. H. Langbein: Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abh. Isomere Allyl- und Propenylverbindungen. — 163. E. C. C. Baly: Trennung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. — 164. J. H. Gladstone: Bemerkungen über einige neuere Bestimmungen von molekularer Refraktion und Dispersion. — 165. T. E. Thorpe: Die Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. — 166. T. E. Thorpe u. L. M. Jones: Die Wärmeausdehnung und die spezifischen Volume einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge. — 167. A. E. Tutton: Zusammenhang zwischen den Winkelgrössen isomorpher Krystalle und dem Atomgewicht der enthaltenen Metalle. Eine Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe der Doppelsulfate $R^2M(SO^4)^2.CH^2O$. — 168. P. Frankland u. J. R. Applegard: Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; Einfluss des Metalls auf die spezifische Drehung aktiver Säuren. — 169. F. L. Perot: Neue Untersuchungen über die Brechung und Zerstreuung des Lichtes in einer isomorphen Reihe von zweiaxigen Krystallen. — 170. R. Pictet: Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese. — 171. A. Fick: Einige Bemerkungen über Engelmanns Abhandlung über den Ursprung der Muskelkraft. — 172. A. Joannis: Über die Schmelzung des Calciumkarbonats. — 173. A. Etard: Über die Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten. (Mit 2 Textfig.) — 174. H. Le Chatelier: Über die Schmelzung des Calciumkarbonats. — 175. P. Joubin: Über die Beziehung zwischen der Lichtgeschwindigkeit und der Grösse der Molekeln in brechenden Mitteln. — 176. E. H. Amagat: Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Der Druckkoëffizient. — 177. A. Leduc: Über die Dichte des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffes. — 178. G. Hinrichs: Kritische Reduktion der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat. — 179. E. H. Amagat: Über die Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten bei konstantem Volum. Die Druckkoëffizienten. — 180. J. Violle: Über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens. — 181. M. Prud'homme: Beziehungen zwischen den Bildungswärmen und den Reaktionstemperaturen. — 182. H. Bagard: Über die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten. — 183. E. H. Amagat: Ausdehnung und Zu-

(Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.)

Seite

sammendrückbarkeit des Wassers. — 184. Ch. Ed. Guillaume: Über die Änderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur. — 185. G. Meslin: Über die Gleichung von van der Waals und den Beweis des Satzes von den übereinstimmenden Zuständen. — 186. A. Joly u. E. Leidié: Über das Atomgewicht des Palladiums. — 187. A. Ditte: Zersetzung der alkalischen Aluminate bei Gegenwart von Thonerde. — 188. M. Vizes: Elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtripitohexanitrits. — 189. A. Colson: Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten. — 190. A. Leduc: Über die Dichte des Stickoxyds. — 191. Derselbe: Neues System der Atomgewichte, teilweise auf die unmittelbare Bestimmung der Molekulargewichte gegründet. — 192. L. Marchis: Über die Mischungen von Äther und Wasser. — 193. H. Le Chatelier: Über die Bildungswärme des Arragonits. — 194. G. Hinrichs: Über die Bestimmungen des Atomgewichts des Bleis von Stas. — 195. Ch. Lepierre: Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichtes. — 196. W. Wien: Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. — 197. C. Matignon: Einige allgemeine Ergebnisse aus der Untersuchung der Ureide. — 198. Berthelot u. Matignon: Verbrennungswärme chlorhaltiger Verbindungen. — 199. P. Duhem: Über die Verschiebung des Gleichgewichts. — 200. W. Ackroyd: Über die Entstehung der Farben 836

Bücherschau: W. Nernst: Theoretische Chemie. — Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft II: Dr. E. Přziwoznik: Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen. Heft III: Dr. Al. Bauer: Die Adelsdokumente österreichischer Alchemisten und die Abbildungen einiger Medaillen alchemistischen Ursprungs. — C. V. Boys: Seifenblasen. Vorlesungen über Kapillarität. Autorisierte deutsche Übersetzung von G. Meyer. — K. Elbs: Die Akkumulatoren. — Jos. Black: Experiments upon Magnesia alba, Quick-Lime and other Alcaline Substances. — J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. — Gustav Wiedemann: Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. — Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire publ. sous la dir. de M. Léauté. Ch. Ed. Guillaume: Unités et Etalons. P. Minel: Indroduction à l'Electricité Industrielle. — W. Ramsay: Kurzes Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von G. C. Schmidt. — E. Wiedemann u. H. Ebert: Physikalisches Praktikum. 2. Aufl. 851

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*